

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 OCTOBRE 1934.

PRÉSIDENTE DE M. ÉMILE BOREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce à l'Académie le décès du R. P. **BONAVENTURE BERLOTY**, Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, fondateur et ancien directeur de l'Observatoire de Ksara (République Libanaïenne).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le spin du photon.*

Note de MM. **LOUIS DE BROGLIE** et **JACQUES WINTER**.

On sait que l'équation de Dirac pour un corpuscule de spin $1/2$, en l'absence de champ, est

$$(1) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial z} + x \mu_0 c \alpha_4 \right] \Psi \quad \left(x = \frac{2\pi i}{h} \right).$$

Les α_i satisfont aux relations bien connues

$$(2) \quad \alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = \delta_{ij}.$$

Pour le corpuscule complémentaire, l'équation d'ondes s'écrit ⁽¹⁾ :

$$(3) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left(\beta_1 \frac{\partial}{\partial x} + \beta_2 \frac{\partial}{\partial y} + \beta_3 \frac{\partial}{\partial z} + x \mu_0 c \beta_4 \right) \varphi$$

avec

$$(4) \quad \beta_i = -(-1)^i \alpha_i \quad (i=1, 2, 3, 4).$$

(¹) Voir **LOUIS DE BROGLIE**, *Une nouvelle conception de la lumière*, Paris, 1934.

Partant de là, l'un de nous ⁽¹⁾ a proposé comme équation d'ondes du photon une équation que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$(5) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \left[(A_1 + B_1) \frac{\partial}{\partial x} + (A_2 + B_2) \frac{\partial}{\partial y} + (A_3 + B_3) \frac{\partial}{\partial z} + 2\kappa\mu_0 c (A_4 + B_4) \right] \Phi$$

avec les définitions

$$(6) \quad (A_i)_{kl,mn} = \frac{1}{2} (\alpha_i)_{km} \delta_{ln}, \quad (B_i)_{kl,mn} = \frac{1}{2} \delta_{km} (\beta_i)_{ln}.$$

Dans ces définitions, on voit que les A_i et les B_i sont des matrices qui s'obtiennent (abstraction faite du facteur $1/2$) à partir des α_i et des β_i par l'opération de fusion (Verschmelzung) définie par MM. Born et Jordan dans leur *Traité classique* ⁽²⁾.

Les A et les B possèdent les propriétés suivantes :

- 1° les A commutent avec les B ;
- 2° A_i anticommute avec A_j et B_i anticommute avec B_j ;
- 3° on a $A_i^2 = 1/4 \mathbf{1}$ et $B_i^2 = 1/4 \mathbf{1}$;
- 4° $(A_1 + B_1)$ ne commute pas avec $(A_2 + B_2)$, mais

$$(A_1 + B_1)(A_2 + B_2) - (A_2 + B_2)(A_1 + B_1)$$

commute avec $(A_3 + B_3)$ et avec $(A_4 + B_4)$.

Tout ceci rappelé, nous voulons démontrer que l'opérateur $M_z + N_z$, défini par

$$(7) \quad \begin{cases} M_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ N_z = -\frac{\hbar}{2\pi i} [(A_1 + B_1)(A_2 + B_2) - (A_2 + B_2)(A_1 + B_1)], \end{cases}$$

est une intégrale première pour le mouvement du photon. Pour cela ⁽³⁾, il faut montrer que $M_z + N_z$ commute avec l'Hamiltonien H du photon

$$(8) \quad H = \kappa \left[(A_1 + B_1) \frac{\partial}{\partial x} + (A_2 + B_2) \frac{\partial}{\partial y} + (A_3 + B_3) \frac{\partial}{\partial z} + 2\kappa\mu_0 c (A_4 + B_4) \right].$$

On trouve d'abord aisément

$$(9) \quad HM_z - M_z H = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[(A_2 + B_2) \frac{\partial}{\partial x} - (A_1 + B_1) \frac{\partial}{\partial y} \right].$$

⁽¹⁾ LOUIS DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 445.

⁽²⁾ BORN et JORDAN, *Elementare Quantenmechanik*, Berlin, 1930, p. 75.

⁽³⁾ Voir LOUIS DE BROGLIE, *L'électron magnétique*, Paris, 1934, p. 202, 203.

Si nous formons ensuite $HN_z - N_z H$, nous voyons que le terme en $\partial/\partial z$ est nul en vertu de la propriété 4° ci-dessus énoncée.

Pour le terme en $\partial/\partial x$ nous trouvons

$$(10) \quad -\frac{h^2}{4\pi^2} \{ (A_1 + B_1)[(A_1 + B_1)(A_2 + B_2) - (A_2 + B_2)(A_1 + B_1)] \\ - [(A_1 + B_1)(A_2 + B_2) - (A_2 + B_2)(A_1 + B_1)](A_1 + B_1) \},$$

ce qui, compte tenu des propriétés des A et des B, se réduit à

$$(11) \quad -\frac{h^2}{4\pi^2} (A_2 + B_2) \frac{\partial}{\partial x}.$$

Calculant de même le terme en $\partial/\partial y$, on trouve finalement

$$(12) \quad HN_z - N_z H = -\frac{h^2}{4\pi^2} \left[(A_2 + B_2) \frac{\partial}{\partial x} - (A_1 + B_1) \frac{\partial}{\partial y} \right] = - (HM_z - M_z H).$$

C. Q. F. D.

L'opérateur N_z donnée par (7) correspond donc à la composante z du spin du photon. On obtient les composantes N_x et N_y de ce spin à partir de celle de N_z par permutation circulaire sur les indices 1, 2, 3.

Nous allons maintenant former la valeur moyenne de N_z qui est par définition

$$(13) \quad \bar{N}_z = \sum_{kl, mn} \Phi_{kl}^* (N_z)_{kl, mn} \Phi_{mn}.$$

On a d'abord

$$(14) \quad (N_z)_{kl, mn} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{1}{4} \sum_{op} \{ [(\alpha_1)_{ko} \delta_{lp} + (\alpha_1)_{lp} \delta_{ko}] [(\alpha_2)_{om} \delta_{pn} - (\alpha_2)_{pn} \delta_{om}] \\ - [(\alpha_2)_{ko} \delta_{lp} - (\alpha_2)_{lp} \delta_{ko}] [(\alpha_1)_{om} \delta_{pn} + (\alpha_1)_{pn} \delta_{om}] \} \\ = \frac{h}{4\pi} [(i\alpha_1 \alpha_2)_{km} \delta_{ln} - (i\alpha_1 \alpha_2)_{ln} \delta_{km}],$$

parce que les α anticommulent.

D'où l'on tire

$$(15) \quad \bar{N}_z = \frac{h}{4\pi} \sum_{klmn} \Phi_{kl}^* [(i\alpha_1 \alpha_2)_{km} \delta_{ln} - (i\alpha_1 \alpha_2)_{ln} \delta_{km}] \Phi_{mn} \\ = \frac{h}{4\pi} \sum_{klm} \Phi_{kl}^* [(i\alpha_1 \alpha_2)_{km} \Phi_{ml} - (i\alpha_1 \alpha_2)_{lm} \Phi_{km}].$$

Or on a

$$(16) \quad (i\alpha_1 \alpha_2)_{km} = -(-1)^k \delta_{km}.$$

Donc, enfin,

$$(17) \quad \bar{N}_z = \frac{h}{4\pi} \sum_{kl} \Phi_{kl}^* [(-1)^l - (-1)^k] \Phi_{kl}.$$

Il résulte de cette formule qu'aux Φ_{kl} , dont les deux indices sont de même parité, correspondent des termes nuls dans la somme Σ , c'est-à-dire qu'à ces Φ_{kl} correspond le spin 0. De même, on voit qu'aux Φ_{kl} , dont les indices sont de parités différentes, le premier étant pair, correspond le spin $-h/2\pi$. Enfin, aux Φ_{kl} , dont les indices sont de parités différentes, le premier étant impair, correspond le spin $+h/2\pi$. Nous retrouvons bien ainsi les résultats annoncés par l'un de nous dans la Note citée plus haut.

M. PAUL MARCHAL fait hommage à l'Académie de son Mémoire sur *Les Aphides de l'Orme et leurs migrations*.

En faisant hommage à l'Académie de la brochure relatant la *Remise de la croix de la Légion d'honneur à l'École nationale des Ponts et Chaussées par M. le Président de la République*, brochure contenant le discours qu'il a lui-même prononcé, à la demande de M. le Directeur de l'École, sur *les Ponts et Chaussées à l'Institut*, M. **D'OCAGNE** signale que cette liste comprend trente-neuf noms, dont un à l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres, trois à l'Académie des Beaux-Arts, quatre à l'Académie des Sciences morales et politiques et trente et un à l'Académie des Sciences. Parmi ces derniers, il s'en trouve un, Biot, qui figure en outre à l'Académie française et aux Inscriptions.

Deux seulement de ces membres de l'Institut ont appartenu au corps des Ponts et Chaussées d'avant son recrutement par l'École Polytechnique, savoir : Prony et Pierre-Simon Girard. Les trente-sept autres sont d'origine polytechnicienne. Les plus illustres d'entre eux ont été Cauchy, Fresnel et Gay-Lussac. Le premier, avant de se consacrer uniquement à la recherche scientifique, s'était distingué, de 1805 à 1810, en collaborant à la construction des ouvrages du port militaire de Cherbourg. On sait assez la part brillante que le second a prise, comme ingénieur, au perfectionnement des appareils lumineux utilisés dans les phares.

Quant au troisième, lorsqu'il a, en 1802, publié son célèbre Mémoire sur la dilatation des gaz et des vapeurs (*Annales de Chimie*, 43, p. 137), il a fait suivre son nom de ce simple titre : « Élève-ingénieur à l'École nationale des Ponts et Chaussées ».

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° TH. GOT. *Domaines fondamentaux des groupes fuchsien et automorphes* (fascicule LXVIII du *Mémorial des Sciences mathématiques*). (Présenté par M. E. Cartan.)

2° G. PORTEVIN. *Histoire naturelle des Coléoptères de France*. Tome III. POLYPHAGA : *Heteromera, Phytophaga*.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la valeur la plus précise d'une distribution* ⁽¹⁾. Note de M. **HENRI EYRAUD**, présentée par M. Hadamard.

Soient une grandeur aléatoire continue, $u(x)$ sa fonction de probabilité totale. On pose

$$(1) \quad v(x) = 1 - u(x).$$

Prenons au hasard n déterminations de la grandeur et rangeons-les par ordre de grandeur non décroissante

$$(2) \quad x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_r \leq \dots \leq x_n;$$

cherchons la fonction de probabilité totale de la $(r+1)^{\text{ième}}$ valeur. Posons

$$(3) \quad s = n - r - 1.$$

Cette fonction de probabilité sera

$$(4) \quad V_{rs}(x) = \int_0^u \frac{n!}{r!s!} u^r v^s du.$$

Pour n très grand, et r, s du même ordre que n , cette fonction correspond à une distribution de Gauss.

L'intégrale du deuxième membre de (4) admet un terme principal, c'est

⁽¹⁾ A citer, dans des ordres d'idées analogues, les Notes de MM. Haag (*Comptes rendus*, 179, 1924, p. 1388) et Gumbel (*Comptes rendus*, 197, 1933, p. 965).

celui pour lequel on a

$$(5) \quad \frac{r}{u} = \frac{s}{v} = n - 1.$$

Posons donc

$$(6) \quad \begin{cases} r = (n-1)u_0, \\ s = (n-1)v_0; \end{cases}$$

$$(7) \quad u = u_0 + \sqrt{\frac{u_0 v_0}{n}} \lambda,$$

et portons dans (4). On obtient, pour n infini,

$$(8) \quad U = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\lambda} e^{-\frac{1}{2}\lambda^2} d\lambda,$$

c'est-à-dire une loi de Gauss relativement à λ .

Si x_0 est la valeur de x pour $u = u_0$, on a, en admettant la validité du développement de Taylor dans son voisinage,

$$(9) \quad u = u_0 = (x - x_0)u'_0 + \dots,$$

ce qui donne, en première approximation,

$$(10) \quad x = x_0 + \sqrt{\frac{u_0 v_0}{n}} \frac{\lambda}{u'_0},$$

l'écart type de la $(r+1)^{\text{ième}}$ valeur est donc

$$(11) \quad \mu = \frac{1}{u'_0} \sqrt{\frac{u_0 v_0}{n}},$$

son inverse mesurera la « précision » de la $(r+1)^{\text{ième}}$ valeur.

La précision est maximum lorsque le rapport

$$(12) \quad \frac{|u'_0|}{\sqrt{u_0 v_0}} \text{ est maximum}$$

pendant que la valeur dominante (c'est-à-dire de probabilité élémentaire maxima) est solution de

$$u''(x) = 0$$

et que la valeur centrale (celle qu'on a autant de chances de dépasser que de ne pas dépasser) rend maximum le produit uv .

Il peut arriver que la précision soit uniforme sur toute l'étendue de la

distribution. La fonction u vérifie alors l'équation différentielle

$$(13) \quad \frac{du}{dx} = \frac{1}{\mu} \sqrt{u(1-u)}.$$

Cas où s est d'ordre inférieur à n . — On pose, à la place de (7) :

$$(14) \quad u = u_0 + \frac{\lambda \sqrt{s+1}}{n}$$

et (8) est remplacée par

$$(15) \quad U = \frac{s^s e^{-s}}{s!} \sqrt{s+1} \int_0^\infty e^{\lambda \sqrt{s+1}} \left(1 - \frac{\lambda \sqrt{s+1}}{s}\right)^s d\lambda.$$

On vérifie aisément que λ est une variable aléatoire d'écart type unité.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les propriétés générales concernant, en un point singulier d'un champ compact, la répartition des limites.* Note ⁽¹⁾ de M. **GEORGES BOULIGAND**, présentée par M. Élie Cartan.

L'étude d'une fonction analytique $Z = X + iY$ de la variable $z = x + iy$, en précisant les caractères de Z autour d'un point singulier isolé, a dégagé la distinction fondamentale entre pôles et points essentiels. Les résultats peuvent être énoncés en ayant égard à l'une des fonctions harmoniques conjuguées X ou Y . En considérant ensuite dans le champ réel les fonctions harmoniques à n variables et leurs singularités, apparaissent des propriétés généralisant celles des pôles et des points essentiels obtenus pour $n = 2$. Cette distinction s'étend encore à des classes de fonctions plus vastes ⁽²⁾. Les résultats de ce genre appellent dans l'étude des singularités une coordination meilleure, conduite avec le souci de restreindre progressivement le champ d'invariance des propriétés à établir. C'est pourquoi, au lieu de s'en tenir aux singularités de champs scalaires, il importe de grouper les résultats concernant des champs d'une nature plus générale, dans un esprit voisin des travaux de M. Maurice Fréchet.

Le problème peut se subdiviser en deux parties bien distinctes :

- 1° Étude de la répartition des limites en un point singulier;
- 2° Étude des rapidités de croissance autour d'un tel point.

⁽¹⁾ Séance du 22 octobre 1934.

⁽²⁾ G. BOULIGAND, *Ann. Éc. Norm. sup.*, 3^e série, 48, 1931, p. 95-152. Voir en outre *Bull. Ac. polon. des Sc.*, 44, 1933, p. 11-17.

Dans la présente Note, nous envisagerons des hypothèses telles que la première seule de ces questions soit mise en cause.

Soient donnés et distancés deux ensembles ponctuels E, F , avec une loi $P = \Lambda(M)$ menant d'un point M de E à un point P de F . Relativement à une propriété Π de Λ , exprimable sans recourir aux points de E dont la distance à M_0 (du dérivé de E) dépasse ε arbitraire, M_0 sera dit *régulier* ou *singulier* suivant que Π a lieu ou non en M_0 . Si on liait à M un ensemble de points de F , la correspondance serait multiforme, sauf aux points de E réguliers quant à l'uniformité. En cas d'uniformité, en supposant E ouvert et prélevant E, F dans deux espaces euclidiens à n dimensions, Π peut être le fait, pour P , d'être point intérieur de F , circonstance purement topologique ⁽¹⁾. Nous emprunterons des notions à la topologie restreinte du premier ordre [ou $(t.r)_1$]. Prenant E ouvert connexe (= domaine) dans un équivalent suivant $(t.r)_1$ de l'espace euclidien R_n (auquel nous nous ramenons) et F compact en soi ⁽²⁾, nous dirons qu'alors Λ est un *champ* compact, que nous allons étudier autour d'un point frontière M_0 de E ⁽³⁾.

Chaque demi-tangente M_0T de E donne une collection f de points de F , limites de transformés P_i de points M_i de E tendant vers M_0 sans demi-tangente autre que M_0T ; fermée sur M_0T , cette f possède la semi-continuité supérieure d'inclusion sur le contingent de E en M_0 (d'où la continuité de f sur une demi-tangente ne donnant qu'un élément limite). Dans l'espace composé (R_n, F) , le système des (M_0T, f) est donc fermé. Le contingent en M_0 d'une figure de niveau, formée des points M ayant une même image, est l'ensemble des M_0T dont la f contient cette image. Si f n'a qu'un élément pour chaque M_0T , les contingents de deux figures de niveau distinctes sont disjoints.

La propriété Π d'uniformité et continuité de Λ étant réalisée sur E , soit le cas où E inclut tout point M pris dans un domaine ω angulaire ($n=2$) ou conique ($n>2$) de sommet M_0 , avec $M_0M < 1$. Soit ω_i le domaine formé des points de ω , dont les distances à M_0 sont comprises entre les $i^{\text{ème}}$ et $(i+1)^{\text{ème}}$ termes d'une suite décroissante évanescence; et dans R_n ,

⁽¹⁾ Cf. STOLOW, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 2, 1932, p. 233-266; *Ann. Éc. Norm.*, 3^e série, 45, 1928, p. 347-382.

⁽²⁾ On pourra supposer que F est un espace euclidien illimité en y adjoignant le point à l'infini et adoptant une distance qui reste bornée.

⁽³⁾ En particulier, il pourra se faire que $M_0 + E$ soit lui-même un domaine, autrement dit que M_0 soit point singulier isolé.

soit S la sphère unitaire de centre M_0 . Dans l'espace (R_n, F) , considérons l'ensemble représentant Λ ; ses portions projetées sur R_n suivant les $\bar{\omega}_i$ sont des continus, projetés orthographiquement sur (S, F) suivant des continus c_i . L'ensemble d'accumulation des c_i s'obtient en composant, avec un point T de la section s de $\bar{\omega}$ par S , la f correspondante, formée des limites provenant de $M_0 T$. Pour que l'ensemble des $(M_0 T, f)$ soit continu, il suffit que l'ensemble limite des c_i ait au moins un point, ce qui est, si la f d'une $M_0 T$ non extérieure à ω se réduit à un seul point de F . S'il en est ainsi pour chacune de ces $M_0 T$, les c_i tendent uniformément vers une variété de (S, F) , liée biunivoquement à sa projection s sur S ⁽¹⁾; si, de plus, Λ est scalaire ou vectoriel, il diffère d'un champ continu sur s , constant sur chaque $M_0 T$, par un champ qui, en M_0 , est continu et nul ⁽²⁾.

Telles sont les propriétés découlant de nos hypothèses très générales. Pour voir intervenir des rapidités de croissance, nous envisagerons d'autres ensembles E_i , déduits, par composition, d'un ensemble compact en soi et d'un axe indéfini. En restituant à ces ensembles E_i , par une définition convenable de la distance, le caractère d'ensembles compacts en eux-mêmes, nous pourrions appliquer, quant à la répartition des limites, tout ce qui précède.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les problèmes mixtes dans l'espace hétérogène. Équation de la chaleur à n dimensions.* Note de M. HERMANN MÜNZ, présentée par M. Hadamard.

En nous servant des symboles connus du calcul tensoriel, prenons l'équation généralisée de la chaleur

$$(1) \quad u_t = g^{kl} u_{k,l} + h^m u_m + j u \quad \left(u_t = \frac{\partial u}{\partial t}, u_m = \frac{\partial u}{\partial x^m} \right),$$

où les g^{kl} , h^m et j sont des fonctions du point $X \equiv (X^1, \dots, X^n)$.

Il s'agit d'abord de chercher la solution (régulière) du problème de

(1) G. BOULIGAND, *Introduction à la Géométrie infinitésimale directe*, Paris, 1932, p. 157-160.

(2) La confusion de f avec une collection analogue formée sans considérer toutes nos suites de points M_i , mais seulement certaines d'entre elles, soulève des paradoxes comme celui des fonctions entières tendant vers zéro le long de chaque droite issue d'un point.

Laplace pour cette équation, étant donné les valeurs initiales $f(X)$. Nous allons trouver cette solution sous la forme fonctionnelle pour tout l'espace

$$(2) \quad u \equiv u(X; t) = \int \dots \int V(\zeta; X, t) f(\zeta) d\zeta,$$

où $d\zeta$ désigne l'élément invariant du volume (les g_{kl} définissant la métrique riemannienne).

Pour la détermination du noyau scalaire V , expression de l'action d'une source au point ζ sur le point X , introduisons, pour chaque pôle ζ , les coordonnées spéciales suivantes. Menons, de ce point, des géodésiques dans toutes les directions et choisissons, dans le réseau obtenu, n directions orthogonales quelconques. Chaque géodésique du réseau forme au pôle, avec ces directions, n angles $\theta^1, \dots, \theta^n$, définis comme invariants scalaires d'une manière connue, et l'on aura identiquement

$$\cos^2 \theta^1 + \dots + \cos^2 \theta^n = 1.$$

Chaque point X d'un domaine D_ζ au voisinage du pôle sera situé sur une seule telle géodésique à une distance riemannienne r et nous prendrons pour les coordonnées de ce point par rapport au pôle ζ les quantités

$$(3) \quad x^1 = r \cos \theta^1, \dots, x^n = r \cos \theta^n; \quad x^m \equiv x^m(\zeta, X) \quad (x^{1/2} + \dots + x^{n^2} = r^2).$$

Envisageons dans ce système deux points variables

$$X(x^1, \dots, x^n) \quad \text{et} \quad A(\alpha^1, \dots, \alpha^n)$$

et définissons, comme distance (invariante) $\rho \equiv \rho(\zeta; X, A)$ de X et A par rapport au pôle ζ^n , l'expression

$$\rho = \sqrt{(x^1 - \alpha^1)^2 + \dots + (x^n - \alpha^n)^2}.$$

Sans restriction essentielle, nous pouvons supposer que le domaine D_ζ couvre toujours l'espace entier.

Si l'on transforme l'équation donnée aux nouvelles variables x^m , on obtient une équation analogue, dans laquelle tous les coefficients dépendent des x^m et des paramètres ξ^m , coordonnées du pôle dans un système fixe. Écrivons cette équation sous la forme suivante, où δ^{kl} est (d'une façon non tensorielle) le symbole de Kronecker égal à 1 pour $l = k$ et à 0 pour $l \neq k$, et Δ désigne l'opérateur classique de Laplace

$$(4) \quad U_t - \Delta u = [g^{kl}(\zeta, x) - \delta^{kl}] u_{kl} + h_*^m(\zeta, x) u_m + j(\zeta, x) u \equiv \Lambda[u(\zeta, x)],$$

$$u_{kl} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^k \partial x^l};$$

d'ailleurs les h''_i (fonctions connues) perdent ici, comme les ∂'' , la forme tensorielle.

Le noyau cherché V sera la solution de l'équation intégrodifférentielle suivante, qui est, au fond, du type Volterra :

$$(5) \quad V(\xi, x, t) = \frac{1}{2^n \sqrt{\pi^n t^n}} e^{-\frac{r^2}{4t}} + \int_0^t \frac{d\tau}{2^n \sqrt{\pi^n (t-\tau)^n}} \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\rho^2}{4(t-\tau)}} \Lambda[V(\xi, \alpha, \tau)] d\alpha_1 \dots d\alpha^n.$$

La démonstration repose sur le fait fondamental que la solution de l'équation classique de la chaleur à n dimensions avec second membre

$$u_t - \Delta u = q(x, t),$$

s'annulant pour $t=0$, est donnée par la formule

$$u = \int_0^t \frac{d\tau}{2^n \sqrt{\pi^n (t-\tau)^n}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\rho^2}{4(t-\tau)}} q(\alpha, \tau) d\alpha_1 \dots d\alpha^n,$$

d'après laquelle la vérification de notre résultat se fera sans difficulté.

Pour résoudre, l'équation (5), on déduira d'elle, pour l'expression $\Lambda[V(\xi, \chi, t)]$, une équation intégrale de Volterra, dont la résolution se fera comme d'habitude; on substituera de suite le résultat, trouvé pour $\Lambda[V(\xi, \alpha, \tau)]$, dans (5). Il va sans dire qu'il faut imposer, dans tout ce qui précède, à toutes les fonctions données f, g''_i, h''_i, j, q quelques restrictions générales, suffisantes pour la convergence de nos procédés.

Remarquons que le noyau obtenu V donne ici lieu, par la transformation de Laplace, à une fonction nouvelle

$$(6) \quad W \equiv W(\xi, \chi, s) = \int_0^{\infty} e^{-st} V(\xi, \chi, t) dt.$$

W sera, à un facteur constant près, la fonction de Green pour l'équation

$$(7) \quad sW = g^{kl} W_{k,l} + h^{mn} W_{m,n} + jW,$$

s'annulant partout à l'infini. On déduira de (5), pour cette fonction une équation de Fredholm dont la résolution permet de trouver V par l'inversion connue de Cahen-Mellin.

Or la connaissance seule du noyau $V(\xi; X, t)$ permet de résoudre le problème mixte : valeurs initiales données et valeurs données (stationnaires

ou non) aux limites en question. La méthode, développée pour ce but par E. E. Levi ⁽¹⁾ et l'auteur ⁽²⁾ pour le cas ordinaire de l'espace homogène, s'appliquera presque textuellement de nouveau.

On peut généraliser la méthode donnée en haut pour le cas des g, h, j non stationnaires en utilisant la métrique $g_{kl}(t)$, rapportée à un temps t variable. Le cas des limites mobiles se ramène au précédent par une transformation convenable des coordonnées X , dépendant du temps comme paramètre.

Les résultats énoncés se simplifient naturellement beaucoup pour $n = 1$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Contribution à l'étude des interactions en courant plan pour des ailes sustentatrices en tandem. Application au cas d'une aile principale associée avec une très petite aile auxiliaire avant.* Note de M. ALBERT TOUSSAINT, présentée par M. Henri Villat.

Une cellule comportant des ailes sustentatrices en tandem peut être considérée comme un cas particulier des cellules multiplanes, dont les interactions au point de vue des composantes sustentatrices peuvent être calculées comme il a été exposé dans une précédente Note ⁽³⁾.

Nous appliquerons cette méthode de calcul au cas des cellules biplanes en tandem (entreplan nul et décalage variable); les ailes constitutives (1) et (2) ayant des cordes inégales l_1 et l_2 ; l'aile arrière (1) ayant une inclinaison ϵ par rapport à l'aile avant (2).

Pour le calcul de la circulation résultante Γ_2 sur l'aile (2), nous aurons à considérer la composante normale $\epsilon_{(1-2)}^{B'}$ produite en B' ($x_2 = -l_2/4$) du profil (2), par le système de remplacement de l'aile (1), situé en Ω_1 , tel que

$$O_2\Omega_1 = b_2 = \frac{d}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{l_2^2}{4d^2}} \right).$$

Et de même, pour la circulation Γ_1 , nous utiliserons $\epsilon_{(2-1)}^{B'}$ produite en $x_1 = -l_1/4$ par le système remplaçant l'aile (2), situé en Ω_2 , tel que

$$O_1\Omega_2 = b_1 = \frac{d}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{l_1^2}{4d^2}} \right).$$

⁽¹⁾ *Annali di Matem.*, 3^e série, 14, 1908, p. 187.

⁽²⁾ *Math. Zeitschrift*, 38, 1934, p. 323.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 700.

$O_1 O_2 = d$ étant le décalage ou écartement du tandem mesuré entre les centres O_1 et O_2 des profils (1) et (2). En outre, on a

$$\delta = \delta' = \frac{\pi}{2}$$

et, avec une suffisante approximation quand ε est modéré, on a aussi

$$\delta'' \approx \frac{\pi}{2}.$$

Dans ces conditions, on trouve:

$$\frac{\Gamma_2}{\pi V_0 l_2 (1 + \eta e)} (D) = \alpha \left\{ 1 + 2 \frac{l_1}{l_2} \frac{(1 + \eta e)}{B_2} \left[1 - \frac{l_1}{l_2 B_2} + 2 \frac{l_2^2}{l_1^2} \frac{(1 + \eta e)}{B_1^2} \right] \right\} + \varepsilon \cdot 2 \frac{l_1}{l_2} \frac{(1 + \eta e)}{B_1} \left(1 - \frac{l_1}{l_2 B_2} \right),$$

$$\frac{\Gamma_1}{\pi V_0 l_1 (1 + \eta e)} (D) = \alpha \left\{ 1 - 2 \frac{l_2}{l_1} \frac{(1 + \eta e)}{B_1} \left[1 - \frac{l_2}{l_1 B_1} + 2 \frac{l_1^2}{l_2^2} \frac{(1 + \eta e)}{B_2^2} \right] \right\} + \varepsilon \left(1 - 4 \frac{l_1}{l_2} \frac{1 + \eta e}{B_1 B_2} \right).$$

avec

$$D = \left(1 + \frac{4(1 + 2\eta e)}{B_1 B_2} \right); \quad B_2 = 4 \left(\frac{b_2}{l_2} - \frac{1}{1} \right); \quad B_1 = 4 \left(\frac{b_1}{l_1} + \frac{1}{1} \right).$$

On en déduit

$$C_{y_2} = \frac{2\Gamma_2}{V_0 l_2} \left(1 + \frac{u}{V_0} \right)_{(1-2)} \quad \text{et} \quad C_{y_1} = \frac{2\Gamma_1}{V_0 l_1} \left(1 + \frac{u}{V_0} \right)_{(2-1)},$$

avec

$$\left(1 + \frac{u}{V_0} \right)_{(1-2)} = 1 - 32(\eta e) \frac{l_1^2 d^2}{(B_2 l_2)^4} \quad \text{et} \quad \left(1 + \frac{u}{V_0} \right)_{(2-1)} = 1 - 32(\eta e) \frac{l_2^2 d^2}{(B_1 l_1)^4}.$$

Dans le cas d'une interinclinaison nulle, l'interaction pour $\alpha = 0$ est également nulle.

Nous avons appliqué les formules précédentes au cas d'une aile sustentatrice principale associée avec une très petite aile auxiliaire placée à distance modérée en avant de l'aile principale. Cette disposition s'est révélée favorable comme dispositif hypersustentateur.

Les caractéristiques de la cellule ainsi constituée étaient : Aile principale (1) : profil Clark Y; corde : $l_1 = 6,9 l_2$; écartement :

$$O_1 O_2 = d = 0,73 l_1 = 5,05 l_2;$$

Aile auxiliaire : profil Joukowski; $l_2 = 0,145 l_1$; interinclinaison : $\varepsilon = -3^\circ,50$; épaisseur max. : $e = 0,13$, d'où $\eta e \approx 0,10$.

Le calcul donne

$$C_{y_2} = 0,227 \alpha_2^0 + 0,117 \varepsilon^0 \quad \text{et} \quad C_{y_1} = 0,100 \alpha_2^0 + 0,110 \varepsilon^0.$$

On en déduit les coefficients unitaires $C_y(t)$ pour l'ensemble des deux ailes, en prenant comme surface de référence l'aile principale, on a

$$C_y(t) = C_{y_1} \frac{l_2}{l_1} + C_{y_2} = 0,133\alpha^0 + 0,127\epsilon^0.$$

Les résultats calculés et les valeurs expérimentales obtenues en courant plan sont comparées dans le tableau ci-dessous :

	Aile auxiliaire en présence de l'aile principale.		Ensemble des 2 ailes.	
	Calculé.	Mesuré.	Calculé.	Mesuré.
Pentes $dC_y/d\alpha^0$	0,227	0,186	0,133	0,118
100 C_y pour $\alpha_2 = 0$	-41	-37	-44,5	-32
i pour $C_y = 0$	-6 ^{0,2}	-6 ⁰	-4 ^{0,7}	-5 ^{0,4}

Les pentes expérimentales et théoriques pour les incidences usuelles sont dans le rapport moyen 0,85, chiffre voisin du rapport des portances expérimentales et théoriques pour une *aile isolée* en courant plan. Donc les calculs précédents comportent une approximation du même ordre que celle de la théorie de Kutta-Joukowski pour les ailes isolées.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la propagation d'une onde solitaire dans un canal réduit, à section trapézoïdale.* Note ⁽¹⁾ de M. HEGLY, transmise par M. André Blondel. (Extrait.)

Ayant construit au laboratoire d'hydraulique fluviale de Metz un canal en terre de section trapézoïdale reproduisant, à l'échelle de 1/10^e, les dimensions de deux biefs, séparés par une écluse à grande chute, d'un canal des Voies navigables du Nord ⁽²⁾, il nous a semblé intéressant de reproduire, en cette année 1934, l'expérience célèbre de J. S. Russell (1834) sur l'onde solitaire ⁽³⁾ et de l'étudier.

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} octobre 1934.

⁽²⁾ Dans le but de fournir à l'ingénieur en chef de ce service, M. Héduy, des éléments expérimentaux au sujet de l'effet produit sur les bateaux par les manœuvres de remplissage ou de vidange d'une écluse à grande chute.

⁽³⁾ Le premier Mémoire de John Scott Russell (il en y eut un second en 1845) a été traduit dans les *Annales des Ponts et Chaussées* (2^e semestre, 1837, p. 143). H. Bazin a fait de l'onde solitaire une étude plus complète (*Recherches hydrauliques*, seconde Partie).

Le bief amont de notre canal en modèle réduit a $113^m,15$ de longueur; sa section est un trapèze régulier de $1^m,60$ de base, avec des talus à 1^m de hauteur pour 2^m de base, et une hauteur d'eau normale de 260^{mm} , représentant par conséquent une profondeur de $2^m,60$ sur le canal réel. Un batelet ayant $6^m,50$ de longueur et $0^m,80$ de largeur y circule avec des charge-ments variables. Placé près de la tête amont de l'écluse, puis tiré à bras sur une longueur de 20^m avec des vitesses qui ont varié de $0^m,30$ à $1^m,33$ par seconde, il fut arrêté brusquement. L'onde produite fut enregistrée sur un limnigraphe placé au milieu du bief, c'est-à-dire à environ 55^m en amont du point de départ du batelet et 35^m en amont du point d'arrêt, distances comptées à partir de la poupe du batelet.

Une première série de 8 expériences fut faite avec un enregistreur faisant un tour en 52 minutes; elle a fourni des diagrammes très nets montrant des ondes positives, d'une hauteur initiale de 12 à 27^{mm} suivant la vitesse de marche du batelet; ces ondes étaient suivies immédiatement d'une dépression d'égale amplitude; elles ont pu être observées à chaque expérience pendant une durée de 13 minutes; pendant laquelle, après plusieurs réflexions de l'onde aux extrémités du bief, elle avait parcouru environ 900^m ; ce qui correspondrait à 9^{km} dans le canal réel, où les hauteurs de l'onde auraient varié de 12 à 27^{cm} , si ces hauteurs sont proportionnelles au rapport de similitude géométrique.

Mais, entre le premier et le deuxième passage de l'onde à l'enregistreur, il se produit dans la dépression qui la suit immédiatement une agitation tumultueuse, que les diagrammes de cette première série ne pouvaient expliquer. C'est pourquoi nous avons exécuté une deuxième série de cinq expériences avec un enregistreur quatre fois plus rapide, c'est-à-dire faisant un tour en 13 minutes, ce qui a multiplié par quatre l'espace d'enregistrement des phénomènes produits entre les deux premiers passages de l'onde. On a pu ainsi se rendre compte de ce qui se passe dans l'intervalle. L'onde positive qui apparaît au début est produite par la mise en marche du batelet; elle se propage à une vitesse de $1^m,50$ environ par seconde, due uniquement à la profondeur de l'eau dans le bief. A l'arrêt brusque du bateau, il se produit une forte dépression, qui apparaît à l'enregistreur sous la forme d'une onde négative qui remonte peu à peu et par saccades au niveau de l'eau dans le bief, jusqu'au moment où revient l'onde positive initiale qui est allée se réfléchir à la tête amont du bief. Ces oscillations de la surface de l'eau entre les sommets successifs de l'onde, observées à l'enregistreur, c'est-à-dire au milieu du bief, se maintiennent longtemps et

s'enregistrent encore nettement entre les 2°, 3°, 4° et 5° passages de l'onde, en se réfléchissant successivement aux deux têtes du bief; l'ordre dans lequel elles se propagent n'a pas été altéré; leur amplitude a seulement été diminuée, pour venir s'éteindre en même temps que l'onde positive initiale.

Après l'exécution des deux séries, nous avons pu déterminer, par l'examen des diagrammes recueillis, la vitesse de propagation de l'onde observée. Il fallait, ainsi que Bazin l'a montré, remplacer la hauteur H de la formule classique $v = \sqrt{g(H + h)}$, puisqu'il s'agissait d'un canal de forme trapézoïdale, par une hauteur réduite calculée en divisant la section droite du bief à sa retenue normale par la largeur du plan d'eau; quant à h , nous avons pris la hauteur de l'onde positive au-dessus du plan d'eau donnée par les diagrammes, sans tenir compte de la valeur de la dépression qui suit l'apparition de l'onde. Nous avons trouvé, en faisant la moyenne des vitesses pour les quatre premiers intervalles des ondes figurées aux diagrammes :

	Vitesses par seconde	
	calculées.	observées.
Première série de 8 expériences.....	1 ^m ,474	1 ^m ,454
Deuxième série de 5 expériences.....	1 ^m ,469	1 ^m ,475

La correspondance est aussi satisfaisante que possible.

La hauteur d'eau dans le bief différerait peu de 274^{mm}, soit une hauteur réduite de 214^{mm}. D'un passage de l'onde au suivant, la vitesse de propagation diminuait légèrement par suite de l'abaissement du sommet de l'onde, pour tendre vers la valeur 1^m,449 correspondant à la vitesse dans un canal de 274^{mm} de profondeur, où la hauteur de l'onde serait à peu près nulle.

Ainsi que l'avait constaté J. Russell, la vitesse de l'onde n'a pas dépendu de la vitesse de marche du batelet, qui a varié dans d'assez grandes proportions; ces variations n'ont eu pour effet que de modifier la hauteur h de l'onde initiale, sans altérer sensiblement la vitesse de propagation.

AÉRODYNAMIQUE. — *Couple de frottement auquel est soumis un disque tournant dans l'air.* Note ⁽¹⁾ de M. **EDMOND BRUN**, présentée par M. Charles Fabry.

Les mesures ici décrites présentent la particularité d'être effectuées à l'air indéfini et avec un disque d'un grand diamètre (1^m).

Un disque d'aluminium de 1^{mm} d'épaisseur (le frottement sur la jante est très faible), tourne à vitesse constante. Le courant du moteur est coupé (à la fois dans l'induit et dans l'inducteur pour rendre faibles les effets d'induction) et l'on étudie le ralentissement du moteur au moyen d'un tachymètre enregistreur. En dérivant la courbe $\omega = f(t)$ qui donne la vitesse angulaire ω en fonction du temps t , on connaît l'accélération angulaire $d\omega/dt$, en fonction de la vitesse angulaire ω . Ayant calculé le moment d'inertie I du disque, on détermine le couple de frottement $C = I d\omega/dt$ en fonction de ω .

En fait, il faut tenir compte également du couple résistant C_1 (dû aux frottements mécaniques et aux phénomènes d'induction) et du moment d'inertie I_1 (dû à l'induit du moteur) : l'équation complète du mouvement doit s'écrire

$$C + C_1 = (I + I_1) \frac{d\omega}{dt}.$$

Comme il est facile d'évaluer I_1 (en faisant osciller l'arbre sans le disque), l'étude de $d\omega/dt$ permet de connaître la fonction

$$C + C_1 = f(\omega).$$

L'étude du ralentissement sans le disque permet de déterminer la fonction

$$C_1 = f_1(\omega).$$

On a donc

$$C = f(\omega) - f_1(\omega),$$

Les mesures n'ont été faites qu'entre les nombres de Reynolds ($N = \omega R^2/\nu$) $2,5 \cdot 10^5$ et $28 \cdot 10^5$, qui correspondent aux vitesses angulaires de 150 et de 1700 t/min, mais ce domaine est intéressant puisqu'il comprend le passage du régime dit laminaire (qui finit au nombre de Reynolds $2,5 \cdot 10^5$, environ) au régime dit turbulent (qui commence vers le nombre

(¹) Séance du 22 octobre 1934.

de Reynolds 8.10^5) et que les résultats des divers expérimentateurs ⁽¹⁾ ne sont pas absolument d'accord en ce qui concerne cette région de transition.

Nous donnons, dans le tableau ci-dessous, les résultats obtenus dans une série de mesures : nous y faisons figurer, comme il est d'usage, non la valeur du couple C , mais celle du coefficient non dimensionnel $K = C/\rho\omega^2 R^5$:

$N = \omega R^2/\nu$	$K = C/\rho\omega^2 R^5$	$N = \omega R^2/\nu$	$K = C/\rho\omega^2 R^5$
2,62.10 ⁵	0,00883	1,05.10 ⁶	0,00897
3,49 »	0,00906	1,39 »	0,00889
4,35 »	0,00904	1,85 »	0,00851
5,24 »	0,00929	2,10 »	0,00815
6,98 »	0,00949	2,595 »	0,00791
8,75 »	0,00918	2,625 »	0,00771

Les points du tableau précédent trouvent leur place, à 2 ou 3 pour 100 près, sur la courbe obtenue, par M. Barillon (*loc. cit.*), en milieu limité et avec un disque plus petit. Ce résultat justifie, dans le cas du disque tournant, la considération du nombre de Reynolds et celle de la couche limite.

La portion de graphique qui correspond aux huit premiers points du tableau est très plate de sorte qu'avant l'établissement du régime turbulent le couple est sensiblement proportionnel au carré de la vitesse. Les écarts des points expérimentaux avec la courbe, pour faibles qu'ils soient, ne permettent pas de dire si cette proportionnalité du couple au carré de la vitesse est rigoureuse (comme le trouve M. Riabouchinsky ou approchée (comme l'indique le graphique de M. Barillon).

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Détonation et pseudo-détonation dans les moteurs à explosion*. Note de M. MAX SERRUYS, présentée par M. Émile Jouguet.

Dans plusieurs Notes, où nous avons étudié les caractéristiques et le mécanisme de la détonation dans les moteurs à explosion, nous avons employé indifféremment les expressions de détonation, de cliquetis et de cognement pour désigner le même phénomène : à savoir une augmentation

(1) Voir notamment RIABOUCHINSKY, *Bulletin de l'Institut aérodynamique de Koetchirio*, fasc. 3, 1914, p. 1; BARILLON, *Recherches et Inventions*, février 1930, p. 29.

extrêmement brusque de la pression ⁽¹⁾ se manifestant extérieurement par un bruit de sonorité métallique et très aiguë, par une augmentation considérable de l'échauffement des parois, et par un fléchissement relatif de la puissance et du rendement réalisés.

La théorie de l'inflammation nucléaire, que nous avons exposée dans notre Note du 30 avril 1934 pour expliquer ce phénomène, laissait supposer en outre la possibilité de voir apparaître dans le moteur un phénomène différent, caractérisé par la naissance, au contact d'un point chaud ou dans des régions à gradient de température élevé, d'un front de flamme sans formation d'onde détonante. On trouvera dans ce qui suit le résumé d'une expérience que nous avons faite à ce moment, qui nous avait prouvé que le fait pouvait effectivement se produire et dans des conditions qui viennent en confirmation de notre théorie.

Procédant à des essais de suralimentation sur un moteur à température de refroidissement réglable, nous avons constaté que, pour une température d'eau de 80°, et en augmentant progressivement l'avance à l'allumage, l'apparition du cognement était précédée par une marche rude caractérisée par un claquement mat, tout à fait distinct à l'oreille du cliquetis proprement dit, tandis que, pour une température d'eau de 40° à 50°, on passait directement de la marche silencieuse à la marche avec cliquetis. Des diagrammes furent enregistrés dans ces différents cas avec un manographe à faible inertie. On constate, sur celui qui correspond à la marche avec claquement intermédiaire entre la marche normale et le cliquetis, qu'il se produit en fin de combustion une augmentation de pression rapide durant environ 0^{sec},0005, suivie d'ondes de pression dont la fréquence correspond sensiblement à la tonalité du bruit entendu et qui n'existe pas pour les charges ou les températures de parois plus modérées. D'autre part, le démontage de la culasse du moteur a démontré que la calamine avait complètement brûlé en un point situé dans l'axe du cylindre et assez loin de la bougie d'allumage et correspondant à un défaut de fonderie dans la circulation d'eau, ce qui prouve une température assez élevée de cette région de la paroi.

Tous les éléments se trouvent donc réunis pour affirmer que le phénomène observé est bien un allumage par point chaud se produisant un peu avant la fin de la combustion avec accélération considérable de la montée en pression, mais sans production toutefois d'une onde détonante pro-

(¹) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1894, et 197, 1933, p. 1296.

prement dite; ce dernier point étant d'ailleurs corroboré par le fait qu'on ne constate ni perte de puissance, ni échauffement anormal du moteur.

La théorie et l'expérience seraient ainsi d'accord pour prouver que l'apparition du cognement ou cliquetis proprement dit peut, sur certains moteurs et dans certaines conditions, être précédée par un phénomène d'allumage par point chaud en cours de combustion se révélant extérieurement par un bruit beaucoup moins aigu que le cliquetis, et ne donnant pas lieu à la perte de puissance ni à l'échauffement violent et localisé qui accompagnent la détonation ⁽¹⁾, et que, pour cette raison, nous appellerons pseudo-détonation.

Mais, comme d'autre part la température à laquelle se produit l'allumage qui, d'après notre théorie, peut donner naissance soit à la détonation, soit à la pseudo-détonation, doit être influencée d'une seule et même manière par la qualité plus ou moins détonante du carburant, celle-ci pourrait être mesurée en se basant sur la pseudo-détonation aussi bien que sur la détonation proprement dite.

Effectivement nous croyons trouver une confirmation de cette déduction dans le fait que la plupart des appareils destinés à déceler le cognement, tels que la buncing-pin montée sur certains moteurs utilisés pour la détermination des taux d'octane, paraissent, par suite de leur inertie relativement élevée, plus sensibles à la pseudo-détonation qu'à la détonation véritable; en sorte que pour certains de ces moteurs tels que le moteur S. 30 de l'Éthyl-Gazoline Corporation, par exemple, qui semble avoir une grande aptitude à produire la pseudo-détonation, c'est sans doute, la plupart du temps l'intensité de celle-ci qu'on mesure, et non celle de la détonation proprement dite. Cependant l'expérience a montré que les mesures effectuées peuvent s'appliquer au classement des carburants suivant leur tendance à la détonation, comme le prévoit notre théorie.

En terminant il nous paraît utile de signaler que, pour l'utilisation des moteurs à explosion, la vraie détonation semble seule devoir être évitée à tout prix (puisque elle seule influence sensiblement le rendement et produit un échauffement violent) et qu'il y a intérêt, par conséquent, à utiliser pour les mises au point des appareils à très faible inertie qui soient insensibles à la pseudo-détonation; pour cela nous avons songé à utiliser un dispositif sensible à la valeur de la dérivée seconde de la pression en fonction du temps qui varie très fortement avec la durée du choc. Un appareil

(1) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1228; 196, 1933, p. 1376.

basé sur ce principe et ayant une période propre de $1/30\,000^{\circ}$ de seconde environ, qui est très sensible à la détonation, est resté effectivement insensible à la pseudo-détonation pendant nos essais.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Méthode pour l'étude du processus de la combustion dans les moteurs.* Note de M. MARCUS BRUTZKUS, présentée par M. Émile Jouguet.

Comme on le sait, le processus de la combustion dans les moteurs reste encore peu éclairci dans ses réactions intermédiaires qui mènent successivement à la formation de CO^2 et H^2O .

La méthode que l'on emploie actuellement pour l'étudier, celle du laboratoire de la *General Motors Co* ⁽¹⁾ n'est pas satisfaisante. Dans cette méthode, on munit le moteur d'une petite soupape supplémentaire, par laquelle on retire des échantillons des gaz qui se trouvent à un moment donné dans le cylindre. Mais comme, pendant la combustion, aucune homogénéité ne règne à l'intérieur du cylindre, les échantillons retirés ne correspondent pas à la vraie composition des gaz dans le cylindre à ce moment. D'autre part, avec cette méthode, des variations des conditions pendant l'expérience peuvent facilement se produire : par exemple une variation de la proportion entre le combustible et l'air. Il est aussi difficile de recueillir par cette méthode des quantités suffisantes des corps pour leur étude complète.

Voici le principe d'une nouvelle méthode qui permettrait d'étudier le processus de la combustion dans les moteurs avec plus de précision.

Un moteur quelconque pourrait être utilisé, mais il devrait être adapté pour être actionné du dehors par un électromoteur ou par une courroie à un nombre de tours rigoureusement constant, ce qui assurerait l'uniformité de la proportion de l'air et du combustible. A part cela, le moteur fonctionnerait comme à l'ordinaire avec cette modification seulement que l'ouverture de la soupape d'échappement devrait être commandée par une came qui permettrait de produire l'ouverture de cette soupape à chaque moment voulu. A l'ouverture de la soupape d'échappement, les gaz et les vapeurs dans le cylindre subiraient une brusque et énorme expansion et le refroidissement qui en résulterait interromprait presque instantanément le pro-

(1) LOVELL, CAMPBELL et BOYD, *Ind. Eng. Chemistry*, 19, 1927, p. 373.

cessus de la combustion. Les gaz et les vapeurs seraient évacués dans un réfrigérant installé auprès du moteur.

Les corps liquides qui se formeraient dans le cylindre seraient accumulés en quantités voulues dans le réfrigérant et les corps gazeux pourraient être évacués du réfrigérant après la prise des échantillons nécessaires pour le dosage.

En déplaçant le moment de l'ouverture de la soupape d'échappement, on pourrait étudier pas à pas la marche de la combustion dans le moteur.

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Étude photométrique et nouveaux éléments du système double à éclipses U Cephei*. Note ⁽¹⁾ de M. J. ELLSWORTH, présentée par M. Ernest Esclangon.

1. L'étoile double à éclipses U Cephei présente un intérêt particulier du fait que la composante la plus lumineuse, totalement éclipsée au minimum principal, appartient au type A₀, tandis que la composante la plus faible appartient au type K₀. Mais de graves désaccords apparaissent entre les données photométriques et spectroscopiques relatives à ce système.

La courbe de vitesses radiales tracée par Carpenter ⁽²⁾ correspond à une orbite fortement elliptique et fait prévoir pour le minimum secondaire un décalage de 0^h,7 en arrière de la position équidistante des minima principaux. Or les observations photométriques n'avaient montré aucun décalage sensible (Dugan) ⁽³⁾, ou bien un décalage voisin de 0^h,1 (Shapley, Wendell, Baker, Carrasco) ⁽⁴⁾. D'autre part le milieu de l'éclipse principale se produisait en avance de 0^h,16 sur l'époque prévue par la spectroscopie.

2. Nous avons tracé une nouvelle courbe de lumière de U Cephei au moyen de 306 observations faites avec notre photomètre à œil de chat ⁽⁵⁾ du 26 mars 1931 au 19 juillet 1934. L'étoile de comparaison était BD + 82° 20; les observations étaient faites à travers un filtre jaune Wratten n° 4. Cette

⁽¹⁾ Séance du 22 octobre 1934.

⁽²⁾ *Astrophysical Journal*, 72, 1930, p. 206-220.

⁽³⁾ *Astrophysical Journal*, 52, 1920, p. 154-161.

⁽⁴⁾ *Contributions from Princeton University Observatory*, n° 3, 1915, p. 33-38; *Laws Observatory Bulletin*, 2, 1921, p. 247-257; *Boletín Astronómico del Observatorio de Madrid*, 1, 1933, n°s 12-13.

⁽⁵⁾ *L'Astronomie*, 47, 1933, p. 52-58.

courbe montre un minimum secondaire profond d'environ 0,2 magnitude et décalé d'environ 0,3 en arrière de la position médiane. Un tel décalage ne paraît du reste pas incompatible avec les observations de Walter (¹). *L'orbite est donc bien elliptique.* Comme celle de Walter, notre courbe paraît indiquer l'existence entre les éclipses de faibles oscillations attribuées par Walter à des phénomènes de libration et à des causes physiques.

Le milieu de l'éclipse principale est en avance de 0,05 sur l'éphéméride de Gadomski (²) et encore de 0,159 sur l'époque prévue par la courbe des vitesses radiales.

3. Bien que probable, une rotation de la ligne des apsides est incapable d'expliquer tous les désaccords constatés entre les éléments microscopiques et les observations photométriques faites à des époques diverses. Ainsi nous paraît-il provisoirement nécessaire de modifier les éléments spectroscopiques de manière à les rendre compatibles avec notre courbe de lumière. En faisant varier l'excentricité e et la longitude du périastre ω de manière que le produit $e \cos \omega$ conserve la valeur constante 0,204 qui correspond au décalage de 0,3, on trouve la solution

$$e = 0,211, \quad \omega = 15^\circ$$

(au lieu de $e = 0,474$ et $\omega = 25^\circ$ fournie par Carpenter) qui fait disparaître entièrement le désaccord relatif à l'époque du milieu de l'éclipse. La courbe des vitesses radiales tracée dans cette hypothèse représente encore d'une manière satisfaisante les observations de Carpenter, mais avec une erreur moyenne accrue ($\pm 28,0$ km/sec au lieu de $\pm 18,2$ km/sec).

4. Nous avons cherché à déterminer les éléments du système en adoptant la valeur précédente de l'excentricité. Comme Walter, nous supposons sphérique la petite composante brillante, ellipsoïdale, la grande composante faible. Nous admettons que les deux composantes ont une rotation uniforme de même période que la translation. La courbe de lumière observée est rectifiée par un procédé analogue à celui de Dugan, pour tenir compte de l'ellipticité, de la réflexion, de l'inégalité des faces et du retard de marée. Les éléments sont calculés par une méthode dérivant de celle de Harting (³), dans l'hypothèse des disques uniformes (solution U), puis dans celle des disques complètement assombrés vers les bords (solution D). Ces derniers

(¹) *Astronomische Nachrichten*, 250, 1934, p. 334-356.

(²) *Circulaires de l'Observatoire de Cracovie*, n° 19, 27 juin 1925.

(³) *Untersuchungen ueber den Lichtwechsel des Sternes β Persei*, München, 1889.

éléments sont donnés dans le tableau ci-après, l'unité de longueur étant le demi-grand axe de l'orbite :

Période (Gadomski).....	P	21,4920409
Béflexion de la grande comp.....	2c	0,143
Excès de brillance de la face avançante de la petite comp.....	2b	0,050
Intensité moyenne petite comp.....	L ₂	0,780
Intensité moyenne grande comp.....	L ₁	0,220
Retard de marée.....	-	32 ^h ,7
Durée de l'éclipse.....	D	0,4470
Durée de constance au min.....	d	0,0937
1/2 axes de grande comp.....	a ₁	0,358
» » (obscur).....	b ₁	0,312
Rayon petite comp. (brillante).....	a ₂	0,214
Inclinaison plan orbite.....	i	90°,0
Rapport rayon des comp.....	k	0,639
Perte de lumière au minimum secondaire.....	-	0,120
Rapport des brillances des deux comp.....	J ₂ /J ₁	8,67

La solution D représente mieux que la solution U la forme de la courbe de lumière pendant l'éclipse principale (erreurs moyennes $\varepsilon_p = \pm 0,032$ et $\varepsilon_v = \pm 0,041$). Elle représente également mieux la profondeur du minimum secondaire comme l'avait déjà remarqué Dugan (obscurcissement de $2/3$ au bord du limbe de la composante faible du type K₀).

Il paraît donc nécessaire d'admettre un certain obscurcissement aussi bien pour l'étoile brillante du type A₀ que pour l'étoile faible du type K₀. L'éclipse principale suffit à elle seule pour prouver l'obscurcissement de la composante brillante.

PHYSIQUE. — *Sur l'application des principes de la thermomécanique aux conducteurs.* Note de M. J. E. VERSCHAFFELT, présentée par M. Brillouin.

On peut appliquer les principes fondamentaux de la thermomécanique à un élément de conducteur traversé par un courant électrique à l'état stationnaire, à condition de tenir compte de ce que le courant entraîne de l'énergie et qu'il y a un travail d'interaction entre l'élément considéré et les parties contiguës du conducteur.

En posant que l'énergie et l'entropie de l'élément considéré restent constantes et exprimant que la somme des énergies réduites fournies par l'am-

bianche doit être plus petite que la variation de l'entropie, et par conséquent négative, on arrive à admettre deux relations, dont l'une

$$(1) \quad (h_i \delta) = - \left(\frac{\Delta}{T} \text{grad } T \right) - \text{div } X$$

détermine la force électromotrice interne h_i agissant dans l'élément, lorsque Δ et X sont donnés; δ est la densité du courant, Δ le flux d'énergie entraîné par le courant, $\text{div } X$ le travail supplémentaire dont il vient d'être question. L'autre

$$(2) \quad \frac{dq}{dv} = -r \delta^2 + T \text{div} \left(\frac{\Delta}{T} \right) = -r \delta^2 + \text{div } \Delta - \left(\frac{\Delta}{T} \text{grad } T \right)$$

donne l'effet calorifique par unité de volume; celui-ci se compose de l'effet Joule irréversible (proportionnel au carré de δ ; r est la résistivité) et d'effets réversibles (proportionnels à δ) dépendant des circonstances.

Dans un conducteur isotrope on a $\Delta = k \delta$ et $X = j \delta$, où k et j sont des fonctions des facteurs qui déterminent l'état local du conducteur, c'est-à-dire de la température T et de la composition c (si c'est un alliage). L'équation (1) détermine dans ces conditions les forces électromotrices de Thomson et Peltier :

$$(3) \quad h_i = - \left(\frac{k}{T} + \frac{\partial j}{\partial T} \right) \text{grad } T - \frac{\partial j}{\partial c} \text{grad } c;$$

l'équation (2) donne les effets calorifiques Thomson et Peltier (différentiels) :

$$(4) \quad \frac{dq}{dv} = -r \delta^2 + \tau (\delta \text{grad } T) + \pi (\delta \text{grad } c),$$

où

$$(5) \quad \tau = \frac{dk}{dT} - \frac{k}{T} = T \frac{\partial(k/T)}{\partial T} \quad \text{et} \quad \pi = \frac{\partial k}{\partial c} = T \frac{\partial(k/T)}{\partial c}.$$

Dans un conducteur anisotrope, Δ (et peut-être aussi X) est une fonction vectorielle linéaire de δ ; Δ n'est donc pas parallèle à δ et se décompose en une composante longitudinale, qui détermine l'effet Bridgman, et une composante transversale, qui est l'effet Kelvin-Borélius.

Dans des cas particuliers de mériédrie cristalline ou d'anisotropie accidentelle provoquée par un champ magnétique, il se produit des effets transversaux à caractère rotationnel; tels sont les effets Hall, etc., Δ est alors l'effet Ettingshausen

$$\Delta_E = P_s [\delta \times H]$$

(s est la conductibilité calorifique, H l'intensité du champ magnétique); la force électromotrice correspondante est la force électromotrice de Nernst,

$$h_N = -Q[\text{grad } T \times H],$$

et l'équation (1) établit entre les coefficients P et Q de ces effets (en supposant $\text{div } X = 0$) la relation

$$(6) \quad QT = -Ps.$$

De l'équation (2) on peut déduire d'autres relations (de Moreau et Bridgman) où entre le coefficient de Thomson.

THERMODYNAMIQUE. — *Phénomènes Peltier et Thomson et entropie.*

Note (1) de M. ALFRED LIENARD, présentée par M. Émile Jouguet.

Désignons suivant l'usage par $\Pi_{MN}(T)$ et $\sigma_M(T)$ les coefficients représentant la quantité de chaleur dégagée par le passage d'une quantité unité d'électricité dans les phénomènes Peltier et Thomson. On sait que la thermodynamique permet d'établir entre ces coefficients la relation

$$(1) \quad \sigma_N(T) - \sigma_M(T) = \frac{\partial \Pi_{MN}}{\partial T} - \frac{\Pi_{MN}}{T}.$$

Les relations (1), jointes à la relation connue $\Sigma \Pi_{MN} = 0$ pour les chaînes à température uniforme, font qu'il existe pour chaque métal M, N, \dots des fonctions $H_M(T), H_N(T), \dots$ telles que l'on ait

$$\Pi_{MN} = T[H_M - H_N], \quad -\sigma(T) = T \frac{\partial H}{\partial T} \quad (2).$$

L'intérêt d'introduire la fonction H est le suivant : la quantité de chaleur dégagée dans un élément de circuit AB , par suite des effets Peltier et Thomson pendant le temps dt , peut s'écrire $-T dH \times I dt$, dH représentant l'excès de la valeur de H à la sortie B du courant sur sa valeur à l'entrée A , sans qu'il y ait à distinguer suivant que la variation de H le long de AB provient d'un changement dans la nature du métal ou dans sa température. A cette chaleur réversible $-dQ$ dégagée par les effets Peltier et Thomson

(1) Séance du 22 octobre 1934.

(2) Cf. DUHEM, *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme*, 1, livre V. Duhem écrit P_m^n au lieu de Π_{MN} et $\mu(T)$ au lieu de $-\sigma(T)$.

s'ajoute la chaleur irréversible produite par l'effet Joule. Passant d'un élément à une portion finie CD du circuit, on obtient la relation

$$\int_c^D \frac{dQ}{T} = \int_c^D dH \times I \, dt = (H_D - H_C) I \, dt.$$

Si l'on désigne par δq_c et δq_D les quantités d'électricité qui ont pénétré dans la région CD par ses extrémités, on peut écrire

$$(2) \quad \int_c^D \frac{dQ}{T} + H_C \delta q_c + H_D \delta q_D = 0.$$

D'une manière plus générale, on pourra écrire, pour une région quelconque U d'un conducteur à trois dimensions,

$$(2') \quad \int_U \frac{dQ}{T} + \int_{\text{surf. } U} H \delta q = 0.$$

dQ est la chaleur réversible absorbée par un élément de volume de la région U sous l'influence des effets Peltier et Thomson; δq est la quantité d'électricité qui a traversé un élément $d\Sigma$ de la surface de U.

Lorsque le volume U comprend la masse totale des conducteurs sièges de courants thermoélectriques, les équations (2) et (2') se réduisent à

$$(3) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

La thermodynamique permet d'écrire *a priori* l'équation (3) pour l'ensemble d'un conducteur en régime permanent et c'est du reste en partant de là que l'on parvient à l'équation fondamentale (1).

Mais, si $\int \frac{dQ}{T}$ est nul pour l'ensemble, il ne s'ensuit pas que dQ/T soit nul pour chaque partie du conducteur, bien que chacune de ces parties soit dans un état stationnaire et possède par suite une entropie invariable, à supposer que la notion d'entropie continue à avoir un sens pour chaque élément de conducteur et non pas seulement pour l'ensemble. La relation bien connue $dQ = T dS$ cesse d'être valable pour chaque élément.

L'obtention des relations (2) et (2') pour le régime stationnaire, où l'entropie est invariable, conduit à faire l'hypothèse suivante : la notion d'entropie d'une portion de conducteur peut être maintenue en thermoélectricité, en régime variable aussi bien qu'en régime permanent, à condition

de remplacer la relation $dQ = T dS$ par

$$(4) \quad dS = \int_U \frac{dQ}{T} + \int_{\text{surf. } U} H \delta q.$$

Pour que la relation (4) soit compatible avec la condition que dS soit une différentielle exacte, il faut que dQ ne se réduise pas aux chaleurs Peltier et Thomson, mais comprenne en régime variable un terme supplémentaire d'expression $T(dH/dt)dt \times dq$. dq (qu'il ne faut pas confondre avec ∂q) est la charge électrique d'un élément.

La formule (4) peut paraître bien paradoxale, à tel point, que pour éviter de l'écrire, Duhem n'a jamais considéré que l'entropie de la totalité d'un système siège de courants et non celle de chacune de ses parties. Et cependant la théorie exposée par Duhem permet de lever facilement le paradoxe. Duhem est conduit à écrire que le potentiel thermodynamique, l'énergie interne et l'entropie d'un système électrisé présentent par rapport au même système non électrisé des excédents respectivement égaux à $\Sigma \Theta q$, $\Sigma K q$ et $\Sigma H q$. Les Θ et K sont de nouveaux coefficients liés à H [*loc. cit.*, p. 363 et 364, form. (15) à (19)].

D'après cela le terme $\int H \delta q$ de la formule (6) représente simplement l'apport d'entropie par les électrons qui pénètrent dans la région U . Le cas est le même que si l'on avait un fluide circulant dans un milieu poreux et entraînant avec lui énergie et entropie.

Si l'interprétation donnée à la relation (6) est exacte, il doit exister un apport d'énergie représenté par un terme $\int_{\text{surf. } U} K \delta q$. Or c'est bien ce qui a lieu : on vérifie en effet que la loi de la conservation de l'énergie est bien satisfaite en supposant qu'il existe, en plus de l'apport d'énergie électromagnétique suivant la loi de Poynting, un apport de valeur $\int_{\text{surf. } U} K \delta q$.

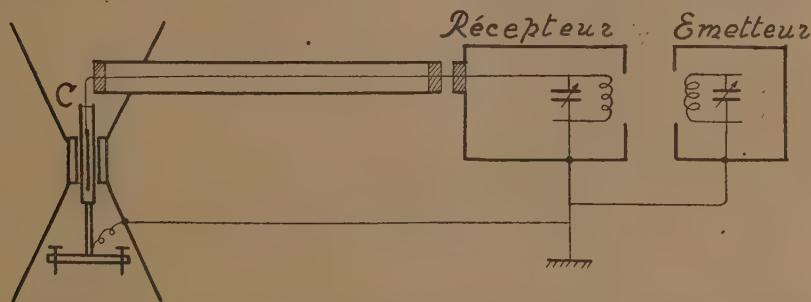
ÉLECTRICITÉ. — *Influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des liquides.* Note (1) de MM. **ARKADIUS PIEKARA** et **MAURICE SCHÉRER**, présentée par M. A. Cotton.

L'hypothèse de l'orientation moléculaire, qui rend compte des biréfringences électrique et magnétique, avait conduit à prévoir que la constante

(1) Séance du 8 octobre 1934.

diélectrique des corps devait changer en présence d'un champ magnétique. On a cherché déjà, à plusieurs reprises, si cette influence pouvait être constatée, mais les résultats ont toujours été négatifs ⁽¹⁾, sauf dans le cas particulier de certains cristaux liquides ⁽²⁾, dans lesquels M. Jezewski, et indépendamment W. Kast, ont trouvé un effet très remarquable.

D'après l'ancienne théorie des quanta cette influence devait être très grande, mais la nouvelle mécanique des quanta a rétabli la validité des résultats de la théorie classique ⁽³⁾. Cette dernière, telle qu'elle a été développée par Langevin, fait prévoir, pour un gaz paramagnétique dans un



champ de 50 000 gauss, une variation de la constante diélectrique de l'ordre de 10^{-6} , mais les données nécessaires manquent pour les liquides diamagnétiques et l'on ne peut indiquer alors l'ordre de grandeur du changement à prévoir.

Nous avons effectué nos expériences avec le grand électroaimant de Bellevue. Il donne un champ de 51 000 gauss entre des pièces polaires de 60^{mm} de diamètre distantes de 6^{mm},5. Dans cet entrefer était placé le condensateur C (épaisseur 5^{mm}, capacité 64 u. e. s.) contenant le liquide étudié. Nous avons employé la méthode des résonances déjà utilisée par l'un de nous ⁽⁴⁾, mais les circuits émetteur et récepteur durent être protégés par une enceinte métallique (voir la figure).

Nous avons pris les précautions suivantes, entre autres : nous avons

(1) M. JEZEWSKI, *Journ. de Phys.*, 5, 1924, p. 59; P. DEBYE, *Zeits. f. Phys.*, 36, 1926, p. 300; L. M. MOTTSMITH et C. R. DAILY, *Phys. Rev.*, 28, 1926, p. 996; B. B. WEATHERBY et A. WOLF, *Phys. Rev.*, 27, 1926, p. 769.

(2) M. JEZEWSKI (*loc. cit.*) et W. KAST, *Ann. der Phys.*, 73, 1924, p. 145.

(3) Cf. J. H. VAN VLECK, *The theory of Elect. and Magn. susceptibility* (Oxford, 1932).

(4) A. PIEKARA, *Bull. de l'Acad. polonaise*, série A, 43, 1928, p. 201.

vérifié que le condensateur vide ne subit aucune déformation dans le champ magnétique, que l'effet obtenu ne dépend pas du sens du champ magnétique. La conductibilité n'exerçait pas d'influence sur les résultats, car les mesures étaient effectuées sur les deux parties (ascendante et descendante) de la courbe de résonance.

Résultats. — Avec tous les liquides examinés nous avons obtenu un accroissement $\Delta\epsilon$ de la constante diélectrique, les champs magnétique et électrique étant parallèles :

$t = 23^\circ, \quad \lambda = 600^m, \quad H = 51000 \text{ gauss.}$		
Liquides.		$\Delta\epsilon.$
Hexane.....		$1,4 \cdot 10^{-2}$
Cyclohexane.....		1,8 »
Toluène (22°).....		1,9 »
Benzène.....		2 »
Tétrachlorure de carbone.....		2,1 »
Sulfure de carbone.....		2,2 »
Quinoléine.....	120	»
Nitrobenzène.....	250	»

Cet effet, assez grand, décroît très rapidement avec l'intensité du champ magnétique, comme le montrent les nombres suivants :

Toluène, $t = 22^\circ, \quad \lambda = 600^m.$			
H (gauss).....	51000	35500	24800
$\Delta\epsilon \cdot 10^6$	18,9	4,1	0,6

On voit que cet effet, que nous avons pu facilement mesurer dans les champs élevés, ne pouvait être mis en évidence dans les champs inférieurs à 25000 gauss.

Le premier tableau montre que la variation $\Delta\epsilon$ est positive pour le sulfure de carbone dont la biréfringence magnétique est cependant négative. Le cas du tétrachlorure de carbone est également frappant; l'accroissement est du même ordre de grandeur que pour les autres liquides, quoique son anisotropie magnétique paraisse très petite (il ne montre aucune biréfringence magnétique mesurable).

Ces remarques et le fait que l'ordre de grandeur de l'effet obtenu est 1000 fois plus grand que celui prévu pour des gaz par la théorie, nous incitent à penser que l'effet d'orientation moléculaire peut être accompagné d'un autre phénomène. On peut envisager que sous l'influence du

champ magnétique la fréquence d'oscillation des molécules peut se rapprocher de celle du champ électrique. Les valeurs du premier tableau, peu différentes entre elles, montreraient ainsi que les conditions expérimentales employées sont encore éloignées de celles qui correspondent à la résonance. Des expériences ultérieures, où l'on fera varier la longueur d'onde et l'angle entre les deux champs, permettront peut-être de choisir entre ces hypothèses.

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés paramagnétiques des sels céreux en solution.* Note de MM. **CHARLES HAENNY** et **GASTON DUPOUY**, transmise par M. G. Urbain.

Depuis les travaux théoriques désormais classiques de Hund et de Van Vleck sur le magnétisme des terres rares, les données expérimentales sur ce sujet sont restées bien insuffisantes. La purification chimique est évidemment, dans ce domaine, un obstacle souvent difficile à surmonter.

Les sels céreux, eux-mêmes, assez répandus et d'une purification relativement facile n'ont pas, toutefois, toujours donné lieu, entre les mains de divers chercheurs, à des mesures magnétiques concordantes. Il est vrai que la facilité avec laquelle ils s'oxydent en sels cériques qui présentent des propriétés magnétiques très différentes peut être, dans ce cas, l'origine de divergences.

Decker ⁽¹⁾ a obtenu, pour l'ion céreux des solutions aqueuses du nitrate, un moment magnétique plus faible d'environ deux magnétons expérimentaux, que celui trouvé, par ailleurs, à partir des seules données de la spectroscopie et par l'expérience directe sur les sels céreux à l'état solide.

Zernicke et James ⁽²⁾ en ont conclu que, contrairement à ce qui devait se passer pour l'ensemble des terres rares, le moment magnétique du cérium était susceptible de varier d'une manière analogue aux moments d'éléments, tel que le cobalt, appartenant à d'autres séries de transition.

Nous avons utilisé la méthode de mesure des coefficients d'aimantation des liquides, que nous venions de mettre au point ⁽³⁾ à l'étude des propriétés paramagnétiques des solutions de sels céreux dont la biréfringence magnétique a, par ailleurs, été étudiée par l'un de nous ⁽⁴⁾.

(1) *Ann. der Physik*, 79, 1926, p. 324.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 2827.

(3) G. DUPOUY et Ch. HAENNY, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 781.

(4) Ch. HAENNY, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 931; 196, 1933, p. 1297.

Nous avons pu disposer de quantités suffisantes de chacune des solutions étudiées pour pouvoir opérer à chaque manipulation sur une solution fraîche. Nous pouvons estimer à la suite de divers dosages, qu'au moment de nos mesures, la concentration en sel cérique était inférieure au millième du cérium total.

Nous donnons ci-dessous des résultats que nous avons obtenus pour six solutions de divers sels cériques en solution aqueuse ou alcoolique.

c = concentration de chacun des constituants en grammes par gramme de solution.
 χ = coefficient d'aimantation relatif à 1^{er} d'ion cérique dissous.

Solution aqueuse de nitrate cérique.

N° 1.

 $Cc_0 = 0,0701$; $CNO_3 = 0,0931$; $CH_2O = 0,8368$.

t^o C.	$d.$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi(T+\Delta) \cdot 10^3$
21,2....	1,150 ₆	16,72 ₆	5,58 ₃
25,1 ₃ ...	1,150 ₄	16,65 ₈	5,57 ₆
36,6....	1,144 ₆	16,05 ₀	5,55 ₆
51,4 ₃ ...	1,136 ₈	15,51 ₃	5,60 ₁
61,7 ₃ ...	1,129 ₉	15,03 ₈	5,58 ₄

Solution aqueuse de nitrate cérique.

N° 2.

 $Cc_0 = 0,1595$; $CNO_3 = 0,2117$; $CH_2O = 0,6288$.

t^o C.	$d.$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi(T+\Delta) \cdot 10^3$
21,5....	1,405 ₄	16,65 ₄	5,65 ₁
22,4....	1,405 ₃	16,60 ₇	5,65 ₃
34,6....	1,396 ₃	16,01 ₄	5,61 ₇
42,2....	1,390 ₉	15,68 ₃	5,61 ₉
59,9....	1,381 ₂	15,00 ₆	5,67 ₁
60,6....	1,379 ₆	14,97 ₉	5,67 ₁

Solution aqueuse de nitrate cérique.

N° 3.

 $Cc_0 = 0,2495$; $CNO_3 = 0,3312$; $CH_2O = 0,4192$.

t^o C.	$d.$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi(T+\Delta) \cdot 10^3$
23,8....	1,777 ₄	16,62 ₁	5,34 ₉
24,7....	1,773 ₅	16,58 ₀	5,35 ₀
24,8....	1,773 ₈	16,57 ₂	5,34 ₉
42,4....	1,756 ₃	15,71 ₃	5,34 ₉
52,5....	1,746 ₇	15,24 ₂	5,31 ₃
62,0 ₃ ...	1,738 ₀	14,87 ₄	5,35 ₅

Solution du chlorure cérique.

N° 4.

 $Cc_0 = 0,1243$; $CCL = 0,1722$; $CH_2O = 0,0022$;
 $CH_2O = 0,7013$.

t^o C.	$d.$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi(T+\Delta) \cdot 10^3$
22,4....	1,305 ₄	17,00 ₃	5,50 ₀
36,6....	1,297 ₈	16,26 ₁	5,49 ₁
50,6 ₃ ...	1,290 ₄	15,63 ₂	5,49 ₉
60,9....	1,285 ₀	15,21 ₈	5,50 ₉

Solution d'acétate cérique.

N° 5.

 $Cc_0 = 0,0589$; $CH_3COO = 0,3770$; $CH_2O = 0,00513$;
 $CH_2O = 0,5590$.

t^o C.	$d.$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi(T+\Delta) \cdot 10^3$
22,1 ₃ ...	1,101 ₄	15,86 ₆	5,06 ₄
25,0....	1,100 ₆	15,76 ₇	5,07 ₇
38,0....	1,094 ₃	15,12 ₇	5,06 ₈
50,0 ₅ ...	1,088 ₁	14,60 ₈	5,07 ₆
61,6....	1,080 ₈	14,05 ₄	5,03 ₉
69,9....	1,074 ₉	13,88 ₅	5,09 ₄

Solution de nitrate cérique dans l'alcool.

N° 6.

 $Cc_0 = 0,1314$; $CNO_3 = 0,1744$; $CH_2O = 0,1014$;
 $C_2H_5OH = 0,5928$.

t^o C.	$d.$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi(T+\Delta) \cdot 10^3$
23,3 ₃ ...	1,101 ₃	16,59 ₃	5,29 ₇
24,5....	1,100 ₃	16,53 ₄	5,28 ₉
35,8....	1,087 ₃	15,92 ₃	5,28 ₂
49,2....	1,074 ₄	15,33 ₈	5,20 ₅
60,9....	1,062 ₉	14,85 ₈	5,30 ₁

L'inverse du coefficient d'aimantation est bien une fonction linéaire de la température, la loi de Curie-Weiss est vérifiée, comme on peut s'en rendre compte par le fait que le produit $\chi(T + \Delta)$ reste constant pour chacune des solutions, dans le domaine des températures où nous avons opéré. Les valeurs de Δ ont été déterminées graphiquement.

Le moment magnétique n rapporté à un ion-gramme est donné, en unités C. G. S. E. M., par l'expression

$$n = \sqrt{3RC_m}$$

où R est la constante moléculaire des gaz parfaits et C_m la constante de Curie-Weiss pour un ion-gramme du cérium céreux. Les moments calculés en magnétons de Weiss ($1 n_w = 1126$ C. G. S. E. M.) ou en magnétons de Bohr ($1 n_b = 5589$ C. G. S. E. M.) sont indiqués ci-dessous ainsi que les valeurs de Δ relatives à chacune de nos solutions :

Solution n° :	1.	2.	3.	4.	5.	6.
n_w	12,40	12,49	12,14	12,31	11,82	12,08
n_b	2,50	2,52	2,45	2,48	2,38	2,44
Δ	36,6	45	25	38,1	34	22,9

La valeur moyenne des moments magnétiques des ions céreux en solution déterminés, dans le cas des électrolytes forts que sont nos solutions aqueuses du nitrate et du chlorure, $n_b = 2,49$, est très voisine de la valeur du moment théorique calculé par Van Vleck : $n_b = 2,56$. Les valeurs trouvées, par ailleurs, expérimentalement par Cabrera, St. Meyer, Zernicke et James, pour les sels céreux solides, encadrent les valeurs que nous avons obtenues.

ELECTROMAGNÉTISME. — *De l'influence des perturbations magnétiques sur la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques longues.* Note de M. NICOLAS STOYKO, présentée par M. Ernest Esclangon.

Les études sur la qualité de réception des ondes électromagnétiques en cas de perturbations magnétiques sont assez nombreuses (MM. E. Appleton, Ch. Maurain), mais dans aucune, jusqu'ici, on ne s'est occupé de la vitesse de propagation des ondes.

Pour étudier l'influence des perturbations magnétiques sur la vitesse

apparente des ondes, nous avons, d'après les données de divers observatoires, centralisées au *Bureau international de l'Heure* à l'Observatoire de Paris, divisé les valeurs des durées de propagation en trois groupes, suivant les situations magnétiques :

(a) Calme ou presque calme; (b) peu agitée ou agitée; (c) très agitée ou perturbation, tirées des Observations magnétiques du Val-Joyeux par M. L. Eblé⁽¹⁾. Nous avons étudié la période de 4 ans (1929 à 1932) en utilisant les durées de propagation des ondes de Bordeaux (FYL, 19 100^m, 8^h t. m. Gr.) et d'Annapolis (NSS, 16854^m, 8^h t. m. Gr.) entre Paris et Washington (A), des ondes de Rugby (GBR, 18740^m, 18^h t. m. Gr.) et d'Annapolis (17^h t. m. Gr.) entre Paris et Washington (B), ainsi qu'entre Greenwich et Washington (C) et, enfin, des ondes de Saïgon (FZA, 15900^m, 19^h t. m. Gr.) et de Bordeaux (20^h t. m. Gr.) et Rugby (18^h t. m. Gr.) entre Paris et Tokio (D).

Nous avons réuni les résultats par années et par groupes (A, B, C, D). Les résultats annuels sont donnés par le tableau suivant où les nombres qui y figurent représentent les différences par rapport aux durées moyennes de propagation fournies par (a) et (b) :

Année.	(a).	n.	(b).	n.	(c).	n.
1929.....	+0,002456	205	-0,001569	320	-0,003532	76
1930.....	+ 0 132	277	- 0 085	442	- 5 576	114
1931.....	+ 1 398	345	- 0 986	509	- 0 930	58
1932.....	+ 1 193	509	- 1 200	505	- 2 078	97

On voit que, pour chaque année, la durée de propagation diminue avec l'augmentation d'agitation magnétique, autrement dit que la vitesse apparente augmente.

La classification par rapport aux heures et observatoires nous donne les résultats :

	A.	B.	C.	D.
a.....	+0,000635	+0,000400	+0,002832	+0,000636
b.....	- 0 489	- 0 359	- 2 216	- 0 442
c.....	- 2 683	- 4 006	- 3 861	- 2 944

qui confirment pleinement la conclusion précédente.

(1) *Ann. Inst. Phys. du Globe de l'Université de Paris*, 9-13, 1931-1933, p. 26-28.

En tenant compte des vitesses moyennes apparentes, nous avons :

	A.	B.	C.	D.	Moy.
ΔV_{b-a}	5699	3455	8986	4850	5748 km/sec
ΔV_{c-a}	16824	20059	10806	16108	15949 »
ΔV_m	11262	11757	9896	10479	10849 »

où ΔV_{b-a} est l'accroissement de la vitesse en cas de situation agitée, ΔV_{c-a} en cas de situation perturbée et ΔV_m l'accroissement moyen de la vitesse par rapport à une situation calme.

Les perturbations magnétiques sont produites par des corpuscules venant du Soleil. Ceux-ci produisent une ionisation anormale de la couche E (couche d'Heaviside) de la haute atmosphère. La vitesse d'une onde (vitesse de groupe) dans un milieu ionisé peut être représentée par la formule

$$V = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}} \sqrt{1 + \gamma},$$

où c est la vitesse de la lumière, ϵ constante diélectrique de l'air, μ perméabilité magnétique et γ coefficient qui dépend de l'ionisation et des frottements intérieurs de l'air.

Puisque la variation de l'ionisation fait varier ϵ et γ , il suffirait, dans le cas de perturbations magnétiques, que

$$\Delta\epsilon + \epsilon\Delta\gamma < 0$$

pour que la vitesse des ondes puisse augmenter avec l'agitation magnétique.

Pendant la nuit, la propagation des ondes longues est analogue à la propagation des ondes courtes, c'est-à-dire qu'il existe des réflexions successives de la couche ionisée de la haute atmosphère. Comme l'ionisation de cette couche pendant les perturbations magnétiques augmente et que celle-ci descend, l'onde ne pourra pénétrer qu'à une hauteur moindre, la réflexion se produira sur une couche plus basse et la vitesse apparente augmentera.

Étant donné que notre résultat est fondé sur 14000 réceptions d'ondes longues émises par des stations différentes et à différentes heures de la journée, nous pensons qu'il présente un intérêt de valeur propre indépendant des hypothèses jusqu'alors émises au sujet de la propagation des ondes électromagnétiques.

ÉLECTROOPTIQUE. — *La diffraction des ondes électriques enregistrée chimiquement.* Note ⁽¹⁾ de M. **W. ARKADIEW**, présentée par M. Jean Perrin.

La méthode présente permet de découvrir les champs électriques de haute fréquence. Au moyen de ce procédé, on peut constater sur le papier blanc la présence du champ électrique; le procédé donne la possibilité de fixer la trace de l'incidence ou du passage des ondes électromagnétiques sans s'aider de thermopile et de galvanomètre. Cette méthode est fondée sur l'application d'un détecteur, du type du cohéreur de Branly, muni d'électrodes formées de divers métaux. Le détecteur est couché sur une feuille de papier mouillé qu'il touche de ses électrodes en deux points. Dans le cas le plus simple, le détecteur se compose de deux boules, une de cuivre,

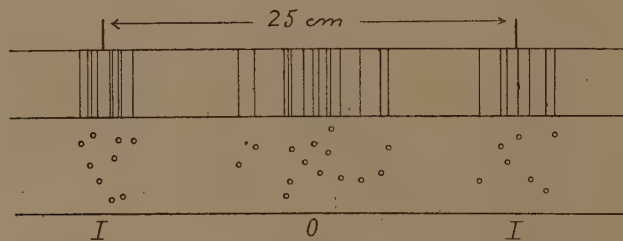


Fig. 1.

l'autre de zinc. Le papier est imprégné d'une solution d'indicateur chimique que le passage du courant fait changer de couleur après incidence des ondes sur le détecteur.

Les électrodes peuvent être du même métal, mais il est nécessaire alors de faire traverser le papier par un courant d'une batterie spéciale. En disposant sur une feuille de papier plusieurs détecteurs analogues, de pas plus de 1 cm de longueur chacun, on obtient sur le papier, après l'incidence des ondes, après l'« éclairage aux rayons hertziens », des taches colorées qui marquent le passage des rayons ou l'image de diffraction de la source.

Cette méthode remplace dans l'optique des ondes hertziennes la photographie dans le domaine de la lumière.

La figure 1 montre la diffraction des rayons électromagnétiques d'un oscillateur de 7 mm de longueur par le réseau d'une constante a égale à 5 cm

⁽¹⁾ Séance du 22 octobre 1934.

avec des fentes parallèles au vecteur électrique des ondes. La distance du réseau à la plaque sensible est de $17^{\text{cm}},5$, la distance des franges de premier ordre, de l'une à l'autre, 25^{cm} . La formule

$$\lambda = a \sin \delta$$

nous donne $\lambda = 2^{\text{cm}},9$.

La figure 2 représente l'ombre d'une lame de $2^{\text{cm}},75$ de largeur, perpendiculaire au vecteur électrique. Elle est appliquée sous une plaque d'ébène de 3^{mm} d'épaisseur, recouverte de papier sensible. On remarque une

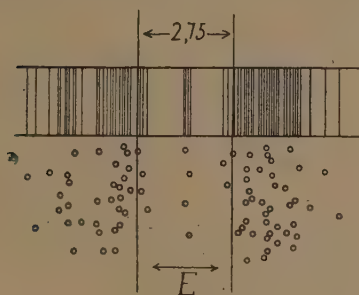


Fig. 2.

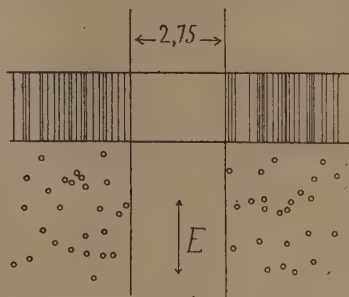


Fig. 3.

frange claire au milieu de l'ombre. La largeur de l'ombre était de 22^{mm} avec des détecteurs de 8^{mm} de longueur; elle descendit à 21^{mm} avec les détecteurs de 13^{mm} .

Lorsque le vecteur électrique était parallèle à la lame, la largeur de l'ombre augmentait jusqu'à 31^{mm} (fig. 3).

Les cercles sur les clichés représentent les taches originales reçues sur le papier sensible. Pour donner l'impression de l'éclairement sur les cercles sont tirées des droites.

Il ressort de ces expériences que la méthode décrite permet d'examiner la propagation des ondes électromagnétiques dans divers cas.

ANALYSE SPECTRALE. — *Le groupe carbonyle des aldéhydes et cétones comparé à l'oxyde de carbone.* Note de M. **VICTOR HENRI**, présentée par M. J. Perrin.

On sait que les molécules contenant le carbonyle (cétones, aldéhydes, phosgène) possèdent dans le spectre Raman une fréquence égale en moyenne à 1750 ; cette fréquence varie très peu, lorsqu'on change la nature

des atomes ou groupes d'atomes liés au carbone. Ainsi par exemple pour l'aldéhyde formique on trouve 1768, pour l'aldéhyde acétique 1716, pour le chlorure d'acétyle 1798, pour l'acétone 1712, la diéthylcétone 1724, le chloral 1760, la chloracétone 1725, le phosgène 1810.

De même dans le spectre infrarouge des mêmes composés on trouve une fréquence fondamentale très intense ayant la même valeur moyenne.

Nous avons étudié le spectre d'absorption ultraviolet moyen (3300 à 2700) et lointain (2100-1700) des vapeurs d'aldéhyde formique, d'aldéhyde acétique, d'acétone et de chlorure d'acétyle. Tous ces corps présentent un spectre d'absorption formé d'un grand nombre de bandes assez fines, distribuées suivant des périodes régulières. En faisant les spectres à différentes températures (de 20 à 300°C.) on peut identifier des fréquences de l'état normal de la molécule, ainsi que celles de la molécule activée. On trouve pour ces molécules normales une fréquence moyenne égale à 1720-1760 et pour l'état activé 1180-1175.

Dans le spectre de fluorescence de la vapeur d'aldéhyde formique Herzberg, Franz et Gradstein ⁽¹⁾ ont trouvé pour la molécule normale la fréquence 1723 et pour la molécule activée 1180 cm^{-1} .

L'analyse de cette fréquence de vibration qui se retrouve dans tous les composés contenant le groupe CO a montré qu'elle correspond à la vibration de valence du groupe CO.

On est donc conduit à comparer cette fréquence à celle qu'on trouve dans l'oxyde de carbone. Or l'étude du spectre Raman faite par Rasetti donne une fréquence égale à 2155; le spectre infrarouge donne 2166 ⁽²⁾ et les spectres visibles et ultraviolets d'émission et d'absorption (bandes 4^e positive, de Cameron, de Hopfield-Birge) donnent pour la fréquence de vibration du niveau normal de CO 2169,3. Il n'y a donc aucune correspondance entre la fréquence de vibration de l'oxyde de carbone et celle du groupe carbonyle des molécules.

J'ai cherché à analyser la signification de cette divergence. Dans le niveau normal (X) de l'oxyde de carbone la molécule se trouve dans un état $^1\Sigma$; l'atome de carbone a dans cette molécule la structure électronique normale $1s^2 2s^2 2p^2$ état 3P , le carbone est bivalent. Le premier état activé de CO, correspondant aux bandes de Cameron, est un état a ($^3\Pi$) dont le niveau est de 48436 cm^{-1} supérieur au niveau normal. On trouve que dans

⁽¹⁾ *Zeits. f. Phys.*, 76, 1932, p. 720, et *Zeits. f. ph. Ch.*, 22, 1933, p. 384.

⁽²⁾ SNOW et RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, 125, 1929, p. 462.

ce premier état d'activation de CO la fréquence de vibration est égale à 1739,3; elle est donc égale à la fréquence de vibration du carbonyle dans les molécules normales des aldéhydes et des cétones.

Bien plus le deuxième état d'activation de l'oxyde de carbone, correspondant aux bandes de Hopfield-Birge, est l'état α' ($^3\Sigma$) et dans cet état la fréquence de vibration est égale à 1182, elle est donc la même que la fréquence obtenue pour les molécules activées contenant le carbonyle.

On voit ainsi que par l'étude du spectre de vibration nous pouvons analyser l'état électronique dans lequel se trouve un radical dans une molécule; il faut pour cela comparer les fréquences de vibration pour le radical contenu dans une molécule et pour le même radical pris à l'état isolé.

Nous trouvons ainsi une méthode générale qui peut être appliquée à un grand nombre de radicaux, ainsi par exemple aux molécules contenant les groupes NO, CN, SO, NH, CH, OH, etc.; pour tous ces groupes nous connaissons les spectres d'émission ou d'absorption aussi bien dans leur état isolé que dans les combinaisons chimiques diverses.

Conclusions. — Dans les molécules des aldéhydes, des cétones et du phosgène, le groupe CO se trouve dans l'état électronique $^3\Pi$ qui correspond au premier état d'activation de l'oxyde de carbone. Lorsque ces molécules sont activées, le groupe CO passe à l'état $^3\Sigma$. Enfin lorsque par décomposition thermique ou photochimique la molécule est dissociée en oxyde de carbone et une molécule sans carbonyle, un des premiers stades de cette dissociation est le passage du groupe CO de l'état $^3\Pi$ à l'état $^1\Sigma$ entraînant la libération de l'oxyde de carbone normal. Cette analyse nous donne ainsi un guide pour le mécanisme d'un très grand nombre de réactions chimiques diverses.

Ce résultat explique pourquoi dans les molécules des aldéhydes et des cétones on trouve toujours un moment électrique élevé, égal en moyenne à $2.70 \cdot 10^{-18}$, tandis que l'oxyde de carbone n'a qu'un moment très faible ou nul. En effet, on peut montrer théoriquement, ainsi que M. Debye nous l'a indiqué, que l'état $^3\Pi$ de l'oxyde de carbone activé doit avoir un moment électrique, tandis que l'état normal $^1\Sigma$ ne doit pas en avoir.

POLARIMÉTRIE. — *L'analyse photoélectrique des vibrations elliptiques.*

Note de MM. GEORGES BRUHAT et PIERRE GRIVET, présentée par M. A. Cotton.

I. *Détermination de l'orientation du grand axe d'une vibration elliptique.* — Nous utilisons le polarimètre photoélectrique à pénombre Bruhat-Guinier ⁽¹⁾; les plages y sont fournies par deux lames de quartz droit et gauche de même épaisseur que l'on substitue l'une à l'autre devant l'analyseur; avec des lames de $2/10^{\circ}$ de millimètre, le demi-angle de pénombre φ varie de 12° pour $\lambda = 3655 \text{ \AA}$ à 30° pour $\lambda = 2540 \text{ \AA}$ et le pointé d'une vibration rectiligne peut être fait avec une erreur inférieure à une demi-minute. Le pointé du grand axe d'une vibration elliptique s'effectue comme celui d'une vibration rectiligne; la sensibilité reste à peu près la même tant que l'angle β qui caractérise le rapport des axes ($\tan \beta = B/A$) n'est pas supérieur à φ : nous avons vérifié que, contrairement à ce que l'on observe en polarimétrie visuelle, il est possible de faire les pointés à une minute près pour des valeurs de β atteignant 30° .

Il faut toutefois, pour les grandes valeurs de β , tenir compte de l'erreur indiquée par Tuckerman ⁽²⁾, provenant de l'inégalité de transmission des deux plages; si l'on désigne par k^2 le rapport des intensités transmises par les deux plages et si l'on pose $k - 1 = \sin 2\varphi \tan \lambda$ la correction à faire est $\varepsilon = \lambda \sin^2 \beta / \cos 2\beta$. L'inégalité de transmission provient des réflexions multiples dans les lames de quartz, $k - 1$ est de l'ordre de quelques millièmes, et l'erreur ε peut atteindre une dizaine de minutes pour $\beta = 20^{\circ}$. Si la vibration elliptique est produite par une lame biréfringente, l'erreur ε peut être éliminée en répétant la mesure pour un même azimut du polariseur et deux azimuts symétriques de la lame biréfringente, ou pour un même azimut de la lame et deux azimuts symétriques du polariseur: nous avons vérifié que l'erreur ε ainsi mesurée concorde à 1 ou 2 minutes près avec l'erreur calculée jusqu'à $\beta = 36^{\circ}$.

II. *Mesure de l'ellipticité par la méthode de Senarmont.* — Nous employons, pour les radiations comprises entre 4358 et 3021 \AA , un compensateur en mica nu ⁽³⁾ dont le retard θ varie entre ces limites de 73° à 105° . Il est

⁽¹⁾ *Revue d'Optique*, 12, 1933, p. 396.

⁽²⁾ *University of Nebraska Studies*, 9, 1909, p. 25.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 718.

porté par un cercle divisé, à l'aide d'un dispositif qui permet de l'escamoter et de le remettre exactement dans la même position par rapport au cercle : il est donc facile, après avoir pointé, le compensateur enlevé, l'orientation de l'ellipse, de remettre le compensateur et de l'amener dans les deux positions pour lesquelles ses lignes neutres coïncident avec les axes de l'ellipse. Les ellipses qu'il transmet sont alors suffisamment aplaties pour qu'on puisse pointer leurs axes et mesurer les angles δ et δ' qu'ils font avec le grand axe de l'ellipse incidente. Ces angles peuvent différer de 10 ou 15 pour 100, à cause des réflexions multiples dans le compensateur; l'ellipticité β_0 de la vibration incidente se déduit de leur mesure par les formules :

$$\text{tang } 2\gamma = \frac{\text{tang } 2\delta}{\sin \theta}, \quad \text{tang } 2\gamma' = \frac{\text{tang } 2\delta'}{\sin \theta}, \quad \text{tang}^2 \beta_0 = \text{tang } \gamma \text{ tang } \gamma'.$$

Pour éprouver la méthode, nous l'avons employée à l'analyse de séries de vibrations d'ellipticités connues produites par des lames de mica préalablement étalonnées dont nous faisons varier l'angle avec le polariseur : c'est ainsi que, dans une série faite avec la radiation 3130 \AA , où les valeurs calculées de β_0 étaient $6^\circ 1'$, $11^\circ 25'$, $15^\circ 28'$ et $17^\circ 14'$, les valeurs mesurées ont été 6° , $11^\circ 24'$, $15^\circ 29'$ et $17^\circ 14'$.

III. *Analyse d'une vibration presque circulaire.* — La méthode précédente ne s'applique plus à l'analyse d'une vibration d'ellipticité β_0 supérieure à 30° , à cause de l'impossibilité de pointer avec une précision suffisante l'orientation de son grand axe. Mais, dans ce cas, l'action du compensateur la transforme en une vibration elliptique suffisamment aplatie pour que l'on puisse pointer son azimuth, quelle que soit l'orientation du compensateur. Nous donnons alors successivement au compensateur les quatre azimuths α , $\alpha + \pi/2$, $\alpha - \pi/4$, $\alpha + \pi/4$, α étant quelconque, et nous mesurons les azimuths $\alpha + \delta_1$, $\alpha - \delta'_1$, $\alpha - \pi/4 + \delta_2$ et $\alpha - \pi/4 - \delta'_2$ des vibrations transmises. Désignons par S_1 et D_1 , S_2 et D_2 les sommes et différences telles que

$$S_1 = \frac{\cot 2\delta_1 + \cot 2\delta'_1}{2}, \quad D_1 = \frac{\cot 2\delta_1 - \cot 2\delta'_1}{2}.$$

L'azimut $\alpha + \alpha_0$ du grand axe de la vibration à analyser et son ellipticité β_0 se déduisent, avec une approximation en général suffisante, des formules

$$\text{tang } 2\alpha_0 = -\frac{S_2 + D_2 S_1 \cos \theta}{S_1 - D_1 S_2 \cos \theta}, \quad \cot 2\beta_0 = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} \sin \theta.$$

Nous donnerons les formules complètes dans un autre Recueil, et nous y discuterons l'erreur des formules approchées ci-dessus. Nous nous bornerons ici à un exemple qui permettra de juger de la précision et de la fidélité des pointés : nous avons produit avec une lame cristalline, pour $\lambda = 3130 \text{ \AA}$, une vibration dont l'ellipticité, d'après l'étalonnage de cette lame, devait être $\beta_0 = 39^\circ 4'$; dans diverses séries de mesures correspondant à différentes valeurs de α , nous avons trouvé pour β_0 les valeurs $39^\circ 0'$, $39^\circ 5'$, $39^\circ 7'$, $39^\circ 7'$, $39^\circ 7'$ et $39^\circ 6'$.

En résumé, les méthodes de polarimétrie photoélectrique permettent d'analyser, avec un analyseur à deux plages, une vibration elliptique quelconque; leur précision est comparable à celle des méthodes visuelles, et elles présentent, par rapport à ces dernières, certaines simplifications, dues à la valeur plus grande de l'angle de pénombre et à la possibilité qui en résulte de pointer des ellipses déjà assez renflées.

PHOTOCIMIE. — *L'action chimique de la lumière sur les dérivés diiodés des carbures d'hydrogène : Diiodoéthanes, diiodométhane.* Note de M. GUY EMSCHWILLER, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai montré que l'étude photochimique révèle une solidarité prédominante entre atomes d'iode et d'hydrogène dans la molécule du 1.1-diiodoéthène $\text{CH}_2 = \text{CI}^2$, entre les atomes d'iode dans les molécules des 1.2-diiodoéthènes $\text{CHI} = \text{CHI}$ ⁽¹⁾. Des relations analogues se retrouvent dans le cas des diiodoéthanes, $\text{CH}_2\text{I} - \text{CH}_2\text{I}$ et $\text{CH}_3 - \text{CHI}^2$.

Le 1.2-diiodoéthane, ou iodure d'éthylène, solide blanc cristallisé, fut découvert par Faraday en combinant l'iode et l'éthylène sous l'action de la lumière ⁽²⁾. Inversement, l'iodure d'éthylène est décomposé par les radiations ultraviolettes, en donnant exclusivement de l'iode et de l'éthylène :



Ainsi la lumière provoque le départ des deux atomes d'iode qui apparaissent solidaires. La coexistence des réactions de photolyse et de synthèse photochimique conduit à un équilibre qui dépend de la nature des radiations excitatrices.

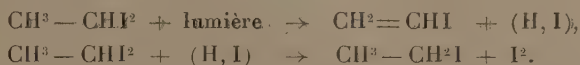
⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1151.

⁽²⁾ *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 111, 1821, p. 47.

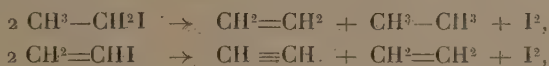
Les résultats sont tout différents avec le 1.1-diiodoéthane ou iodure d'éthylidène, liquide à peu près incolore. La photolyse produit d'abord de l'iodure de vinyle, de l'iodure d'éthyle et de l'iode, conformément à l'équation de réaction



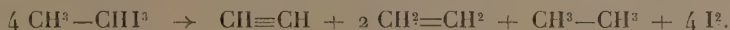
Ce mode de décomposition est tout à fait comparable à celui des dérivés monoiodés⁽¹⁾. Ici encore l'interprétation du résultat implique l'intervention nécessaire de 2 molécules du dérivé iodé. La molécule qui a subi l'action de la lumière doit perdre à la fois 1 atome d'iode et 1 atome d'hydrogène; le groupement restant se réarrange en iodure de vinyle; les atomes d'hydrogène et d'iode concourent, avec une deuxième molécule d'iodure d'éthylidène, à la production de l'iodure d'éthyle et de l'iode :



Puis les iodures d'éthyle et de vinyle subissent à leur tour la décomposition photochimique :



de telle sorte que la décomposition finale de l'iodure d'éthylidène doit être ainsi représentée :



En réalité, la majeure partie de l'éthylène se combine à de l'iode pour donner de l'iodure d'éthylène⁽²⁾.

Par conséquent l'étude de la photolyse révèle une solidarité entre atomes d'iode et d'hydrogène dans la molécule d'iodure d'éthylidène, au lieu d'une solidarité entre atomes d'iode dans le cas de l'iodure d'éthylène. Cette différence s'accompagne, comme pour les diiodoéthènes, d'une attitude opposée sous l'action combinée de la lumière et de l'oxygène. Pas plus que les iodures d'acétylène, l'iodure d'éthylène ne se combine à l'oxygène sous

(1) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 799, et 198, 1934, p. 424.

(2) Une autre réaction secondaire, productrice de méthane, s'observe quand on soumet longtemps à l'action de la lumière ultraviolette des quantités importantes d'iodure d'éthylidène; elle me paraît pouvoir être attribuée à une hydrogénation de l'iodure de vinyle avec coupure de la molécule.

l'action des radiations ultraviolettes, tandis que le 1.1-diiodoéthane peut être complètement oxydé, tout comme le 1.1-diiodoéthène.

La solidarité entre atomes d'iode et d'hydrogène paraît se retrouver dans la molécule du diiodométhane ou iodure de méthylène; mais c'est un composé à peine sensible à l'action de la lumière, et l'on n'en peut décomposer que des quantités extrêmement petites. J'ai déjà proposé l'équation suivante de décomposition ⁽¹⁾:



L'analogie de structure entre les iodures de méthylène et d'éthylidène semble d'ailleurs confirmée par l'analogie que j'ai reconnue entre leurs spectres d'absorption: le spectre d'absorption de l'iodure d'éthylène est par contre très différent. De plus l'iodure de méthylène subit lui aussi une oxydation photochimique rapide quand on le soumet à l'action des radiations ultraviolettes en présence d'oxygène.

Il importe d'insister sur la grande stabilité photochimique de l'iodure de méthylène, cent fois moins vite décomposé par la lumière que l'iodure d'éthylidène, dans des conditions d'éclairement et d'absorption cependant identiques. Elle paraît se rattacher à la présence dans la molécule d'un seul atome de carbone. En effet j'ai déjà montré que l'iodure de méthyle se décompose trois fois moins vite que l'iodure d'éthyle. J'ai de même reconnu la grande stabilité à la lumière des solutions d'iodoforme en l'absence d'oxygène.

Action de la lumière sur les solutions d'iodoforme. — La photolyse est extrêmement lente. Un peu d'iode est libéré; les solutions benzéniques abandonnent parfois des produits bruns que je n'ai pu identifier, insolubles dans les solvants usuels. Les solutions d'iodoforme sont, par contre, très sensibles à la lumière en présence d'oxygène, mais la lumière ne fait qu'accélérer une réaction qui se produit déjà dans l'obscurité, ainsi que je l'ai établi en collaboration avec M. René Dubrisay ⁽²⁾. Nous avons reconnu qu'il se faisait de l'acide iodhydrique, de telle sorte qu'on retrouve dans la molécule d'iodoforme une solidarité entre atomes d'iode et d'hydrogène.

⁽¹⁾ *Annales de Chimie*, 17, 1932, p. 432.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 660, et 198, 1934, p. 263; voir aussi notre Communication au Congrès international de Chimie pure et appliquée de Madrid, avril 1934.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Nouvelle technique dans la spectrographie cristalline des rayons γ* . Note (1) de M. HORIA HULUBEI et M^{lle} YVETTE CAUCHOIS, présentée par M. Jean Perrin.

Quelques essais préliminaires nous avaient encouragés à mettre en œuvre pour la spectrographie des rayons γ une méthode de focalisation qui devait, par suite de la concentration fine du rayonnement diffracté, aider à surmonter les aléas inhérents à l'analyse des sources faibles et étendues.

Nous avons construit un appareil qui applique les propriétés de focalisation des réseaux cristallins courbés utilisés par transmission (2).

Le dispositif spectrographique proprement dit s'appuie et se déplace sur un socle plan en fonte de 0^m,80 \times 2^m, qui repose lui-même sur un solide bâti en tubes d'acier réglable en hauteur. Il peut subir, sur le plan de fonte, un mouvement d'ensemble transversal par rapport à la direction du rayonnement incident.

Pour réaliser cet ensemble spectrographique nous disposons de deux possibilités : *a.* obtenir par construction la condition d'égalité de deux longueurs : la distance du centre du cercle de focalisation au point milieu du cristal et la distance de ce centre à un autre point quelconque du cercle de focalisation ; *b.* fixer une longueur : celle du diamètre du cercle de focalisation, et un angle : celui formé par les deux directions qui partent d'un point quelconque du cercle de focalisation pour aboutir respectivement au point milieu du cristal et au centre de courbure du cristal, angle dont la valeur doit être de 90°. Cette méthode (*b*), que nous suggérons ici, se recommande pour le travail correct avec chambre d'ionisation. Nous avons adopté la première possibilité, celle même qui nous a déjà servi dans la réalisation de spectrographes à rayons X et qui est plus commode pour l'emploi de la plaque photographique. L'appareil se compose essentiellement de deux bras métalliques très solides dont l'un, fixe, porte le cristal et le dispositif de rotation de l'autre bras qui est mobile et porte le châssis porte-plaques. Le dispositif de commande de la rotation du bras mobile peut être déplacé le long du bras fixe à l'aide d'une solide vis de précision commandée par un volant. Un dispositif analogue permet de déplacer le porte-plaques le long du bras mobile. Ces

(1) Séance du 15 octobre 1934.

(2) Y. CAUCHOIS, *Ann. de Phys.*, 11^e série, 1, février 1934, p. 215.

deux déplacements sont lents et permettent de réaliser finement les conditions de focalisation pour tout rayon de courbure du cristal entre $0^m,75$ et $1^m,50$. Leur valeur est repérée grâce à la graduation de ces bras et à deux verniers à $0^{mm},02$. La rotation du bras mobile se fait par roue et vis tangentés et sa valeur est lue à la demi-minute près.

Les spectres peuvent être analysés soit sur plaque photographique, soit à l'aide d'un compteur de Geiger. Le compteur permet, entre autres, le contrôle du réglage de la source de rayons γ , (réalisé optiquement au préalable grâce à des viseurs convenables), de détecter éventuellement les rayonnements diffusés parasites, de rechercher et déterminer la position des raies spectrales, etc.

L'épreuve de l'appareil a été faite aux rayons X. A l'extension maxima ($1^m,50$), avec un mica d'ouverture 6×3^{mm} , épaisseur $0^{mm},3$, temps de pose pour que $MoK\beta_3$ soit très bien mesurable : $1/4$ d'heure. Une pose de quelques heures donne toutes les raies $K\beta$ interdites ou hors diagramme jusqu'ici observées y compris β_8 et β_9 dont nous avons dernièrement signalé l'existence. La dispersion est environ 1 U. X. par millimètre dans le troisième ordre. Le pouvoir séparateur est tel qu'il nous a permis déjà dans le premier ordre d'observer la structure de doublet de $K\beta_5$ (KM_{IV} , M_V).

Le microphotomètre nous a montré une complexité de structure pour $K\beta_2$ avec un élargissement vers les grandes ondes. Il nous est actuellement impossible de décider s'il s'agit des deux émissions KN_{II} et KN_{III} ou de la superposition à $K\beta_2$ d'une raie d'étincelle. Quant à β_1 , elle présente, comme nous l'avons signalé, une structure complexe.

Application aux rayons γ . — Les réglages se font par rapport au diaphragme qui délimite la portion utile du cristal, diaphragme qui doit protéger efficacement la zone de formation des spectres contre le rayonnement direct de la source (1). La présence de composantes très dures dans l'émission globale exige que la délimitation du cristal soit assurée par de grosses masses de matière. Mais alors il faut éviter que le rayonnement secondaire envoyé par ces protections massives ne vienne voiler la zone d'enregistrement des spectres.

Dans nos expériences la source était une ampoule de radon posée sur un support léger à réglages fins, à l'intérieur d'une construction de plomb ayant de tous côtés au moins 10^{cm} d'épaisseur. Le rayonnement sortait à travers un canal plat, à parois très épaisses, qui s'étendait jusqu'au voisi-

(1) H. HULUBEI, *Ann. de Phys.*, 11^e série, 1, janvier 1934, p. 5.

nage immédiat du cristal où son ouverture était de $6 \times 3^{\text{mm}}$; il était évasé du côté de la source pour permettre au faisceau incident d'offrir les incidences utiles. L'angle de l'axe du canal avec l'axe de l'appareil est déterminé par les caractéristiques du réseau cristallin interne que l'on utilise.

Nos clichés ont été obtenus avec 150 à 250 millicuries efficaces. Après au plus 2 heures de pose les raies γ fortes, et X de fluorescence, de la région de 160 U. X., sont enregistrées très lisiblement (cliché a). Après



12 heures ces raies sont fortement surexposées, et l'on obtient un spectre complexe, très riche en raies X et γ , qui s'étend jusqu'au delà de 350 U. X. (cliché b). Une seule pose suffit pour utiliser les angles de Bragg compris entre $0^{\circ},25$ et 2° . La qualité médiocre du cristal employé dans ces essais a nui à la finesse des raies.

Ces premiers résultats, nettement encourageants, montrent l'efficacité des méthodes de focalisation pour l'étude des rayons γ .

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Une propriété périodique des noyaux atomiques.*

Note (1) de M. G. MONOD-HERZEN, présentée par M. Jean Perrin.

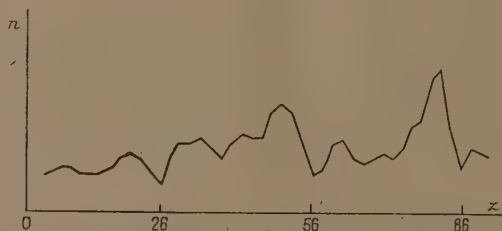
Soient Z la charge d'un noyau et M son nombre de masse. A chaque couple de valeur de Z et de M correspond une espèce nucléaire.

Le nombre des espèces nucléaires compris dans un intervalle Z, $Z + n$ varie périodiquement en fonction de Z, et cette périodicité permet de distinguer dans la suite des éléments chimiques trois groupes d'environ 30 éléments séparés par des minima très nets pour $Z = 26(\text{Fe})$, $56(\text{Ba})$, $86(\text{Em})$ pour chacun desquels la courbe présente la même allure : un maximum secondaire et un maximum principal.

Ces groupes correspondent d'une manière satisfaisante, à la fois avec

(1) Séance du 22 octobre 1934.

ceux que l'on peut déduire de l'étude des pertes de masse ⁽¹⁾, ou de sa considération de diverses théories nucléaires ⁽²⁾.



Nombre des espèces nucléaires comprises entre 2 et $2 + 4$.

Note : La courbe a été complétée en attribuant aux éléments 43, 46, 61, 77, 78, 79, 85 et 87 respectivement 1, 6, 1, 2, 7, 1, 1 et 1 isotopes, ces nombres étant les entiers les plus voisins de la moyenne des valeurs relatives aux éléments de même parité encadrant l'élément considéré.

La courbe ci-dessus résultant d'une numération faite sur un graphique où chaque espèce nucléaire est représentée par un point de coordonnées proportionnelles à Z et à M , grandeurs directement connues par expérience est indépendante de toute théorie. On y retrouve les sous-groupes de M. Elsassser, et l'on y voit l'indication de sous-groupes nouveaux.

Le fait que la répétition périodique de l'allure de la courbe soit beaucoup moins nette sur une courbe où le nombre des isotopes est indiqué pour chaque valeur de Z , que sur le graphique de la figure peut s'interpréter par la perturbation d'une loi périodique régulière par une condition d'équilibre secondaire.

En ce qui concerne le premier groupe, on peut remarquer qu'il contient des éléments ayant une moyenne 2,1 isotopes qui forment la presque totalité de la croûte terrestre [plus de 99 pour 100 ⁽³⁾], tandis que les éléments contenus dans les deux suivants sont semblables à la fois par leurs abondances et par le nombre moyen de leurs isotopes (3,6 et 3,7). Ces faits rapprochés des résultats de l'étude des pertes de masse confirment l'opinion généralement admise qui lie l'abondance d'un élément à sa stabilité.

⁽¹⁾ G. MONOD-HERZEN, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 45.

⁽²⁾ H. A. BARTON, *Physical Review*, 35, 1930, p. 408; W. D. HARKINS, *ibid.*, 38, 1931, p. 1270; K. GÜGGENHEIMER, *Journal de Physique*, 5, 1934, p. 253; W. H. ELSASSER, *ibid.*, 5, 1934, p. 389.

⁽³⁾ NODDECK, cité par HARKING, *loc. cit.*; W. VERNADSKY, *Géochimie*, p. 17.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre l'hétérogénéité d'une solution solide et ses propriétés mécaniques et chimiques.* Note ⁽¹⁾ de M. PIERRE CHEVENARD, présentée par M. Henry Le Chatelier.

L'hétérogénéité d'une solution solide ferromagnétique se manifeste avec sensibilité sur les courbes aimantation-température par une transformation étalée; comme je l'ai montré ⁽²⁾, elle peut être caractérisée par l'écart entre le point de Curie le plus élevé Θ_2 et le point de Curie le plus bas Θ_1 , et par l'aire σ comprise entre la courbe thermomagnétique observée et une courbe fictive d'allure normale coïncidant au départ avec la première. D'où, une méthode pour étudier quantitativement les variations de l'hétérogénéité en fonction des traitements et ses effets sur les propriétés de l'alliage. Comme le caractère thermomagnétique de la solution solide étudiée n'intervient pas sensiblement dans l'apparition ou la disparition de l'hétérogénéité, les conclusions peuvent être étendues à toutes les solutions solides.

Cette méthode a été appliquée, en premier lieu, à un alliage austénitique fer-nickel-chrome-carbone ($C = 0,3$; $Ni = 37$; $Cr = 10$ pour 100), rendu hétérogène par hypertrempe et revenu : je me propose de montrer brièvement les relations qui existent entre l'hétérogénéité et les propriétés mécaniques et chimiques de l'alliage.

Des barreaux de 10^{mm} de diamètre, hypertrempés à 1200° dans l'eau, ont subi des revenus plus ou moins longs à différentes températures; puis on a découpé côte à côte les échantillons nécessaires aux essais thermomagnétiques, mécaniques et chimiques.

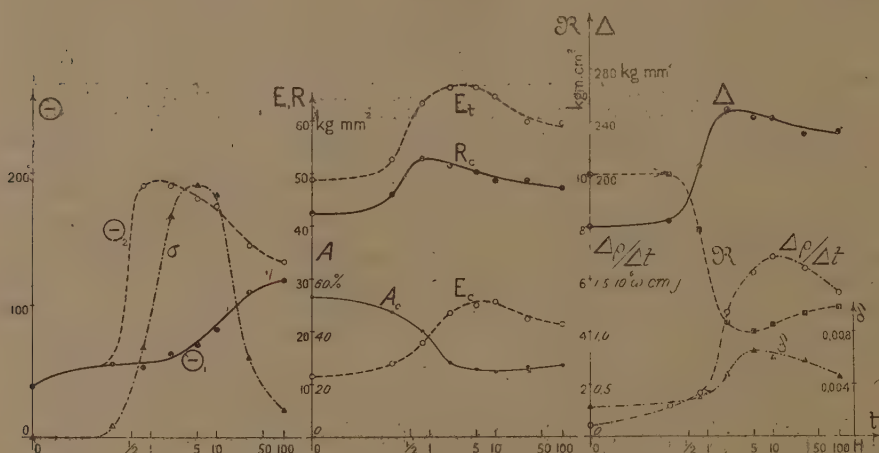
La dureté Δ et la résilience \mathcal{R} ont été déterminées au moyen des appareils de M. Pomey. Une micromachine à enregistrement photographique, récemment construite au laboratoire d'Imphy, a permis de mesurer avec précision sur des barreaux de 1^{mm},5 de diamètre la limite élastique E_c , la résistance R_c et l'allongement de rupture au cisaillement A_c , la limite élastique à la traction E_t . Le frottement interne, caractérisé par le décrément δ , a été obtenu au moyen d'un pendule élastique du type Holweck-Lejay. Enfin, pour évaluer la résistance à la corrosion intercrystalline, on a soumis

⁽¹⁾ Séance du 22 octobre 1934.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1144.

les échantillons à une solution chlorhydrique d'hyposulfite de sodium, car l'alliage étudié, riche en nickel, ne subit pas ce mode d'attaque dans la solution sulfurique de sulfate de cuivre habituellement utilisée. Le réactif au soufre corrode de préférence les zones périphériques des grains appauvris en chrome, et produit une augmentation apparente de résistivité qui, pendant les dix premiers jours, est quasi proportionnelle à la durée de l'attaque : l'activité de la corrosion est donc représentée par le rapport $\Delta\rho/\Delta t$ exprimé en microhms/cm par jour.

Les propriétés ainsi déterminées, ainsi que les paramètres de l'hétérogénéité sont portées sur un diagramme en fonction de la durée de revenu



(les abscisses sont proportionnelles à $\log(1+N)$, N désignant la durée exprimée en minutes). La figure ci-dessus représente les courbes obtenues pour une température de revenu de 750° : leur parenté d'allure est évidente.

En particulier, la courbe de l'indice d'hétérogénéité σ , celles des limites élastiques E_t , E_c et celle du décrément δ s'élèvent en même temps et leurs maxima sont à l'aplomb l'un de l'autre. Or les limites élastiques et le frottement interne caractérisent très bien les propriétés mécaniques de l'alliage, car leur mesure n'altère pas sensiblement l'état initial de l'échantillon. On trouve donc la preuve que l'hétérogénéité de la solution solide est une cause de durcissement, au même titre que la précipitation de carbure. Comme l'hétérogénéité précède nécessairement la précipitation, on s'explique d'une manière simple le décalage constaté dans l'étude des phéno-

mènes de durcissement structural, entre le gain de dureté et la précipitation accusée par le microscope ou les méthodes physicothermiques.

Le parallélisme, non moins frappant entre les courbes σ et $\Delta\sigma/\Delta t$ confirme le rôle de l'hétérogénéité dans la corrosion intercrystalline. Ce rôle est bien connu pour les alliages inoxydables du type 18/8; mais, dans ces austénites pauvres en nickel, les portions les plus appauvries en chrome par la précipitation de carbure passent à l'état de phase α . Dans l'alliage étudié, au contraire, le fer demeure toujours à l'état γ : l'appauvrissement local en chrome est donc la cause principale de la corrosion intercrystalline.

Voici enfin une conséquence pratique de cette étude. L'usine d'Imphy a réalisé des ferronickels chromés qui, grâce à des additions d'aluminium, de titane ou de molybdène, sont susceptibles de durcissement structural par hypertrempe et revenu ⁽¹⁾. *A priori*, ce traitement ne doit pas favoriser leur corrosion fissurante dans la vapeur, car, d'après les résultats de l'analyse thermomagnétique, les constituants précipités se forment à partir du nickel et l'austénite ne s'appauvrit pas en chrome. Des expériences poursuivies pendant plus de 6000 heures vérifient cette prévision: l'immunité des nouveaux alliages n'apparaît donc pas comme un simple résultat négatif d'ordre empirique, mais acquiert un haut degré de certitude.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermométrique de la précipitation des ferrocyanures insolubles*. Note ⁽²⁾ de M. RENÉ PÂRIS, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Les ferrocyanures des métaux lourds sont très difficiles à isoler à l'état pur et, par conséquent, à analyser directement. Généralement, les précipités obtenus par action du ferrocyanure de potassium sur un sel métallique contiennent du potassium. Par voie chimique indirecte (analyse des solutions réagissantes avant et après précipitation) E. Müller et ses collaborateurs ⁽³⁾ ont montré que la teneur en potassium des ferrocyanures de cuivre et de fer était fonction du rapport ferrocyanure: sel métallique dans

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 846; *Revue du Nickel*, n° 3, juillet 1932, p. 91.

⁽²⁾ Séance du 22 octobre 1934.

⁽³⁾ *J. f. prakt. Chem.*, 86, 1912, p. 82; 84, 1911, p. 353; 90, 1914, p. 119; 104, 1922, p. 241.

les mélanges initiaux. D'autre part, Treadwell et Chervet ⁽¹⁾, en suivant au potentiomètre l'action de solutions chaudes (50° à 80°) très diluées de ferrocyanure de potassium sur différents sels métalliques, ont trouvé que, seuls les ferrocyanures de plomb et d'argent seraient des sels simples de formules respectives $\text{Ag}^+\text{Fe}(\text{CN})^6$ et $\text{Pb}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$, tandis que ceux des autres métaux contiendraient du potassium suivant les formules $\text{MeK}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ pour les sels de nickel, cobalt, cadmium ⁽²⁾ et $\text{Zn}^3\text{K}^2[\text{Fe}(\text{CN})^6]^2$ pour le sel de zinc.

TABLEAU I.

Solution traitée par $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$, $m : 3$.	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^2$ $m : 3,5$.	AgNO_3 $m : 2,7$.	ZnSO_4 $m : 8,3$.	FeCl_3 $m : 9$.
Virages observés (cm^3 de ferrocyanure).....	21,2	18,8	18,3	13,0 16,7
Virages théoriques (cm^3 de ferrocyanure)....	$\text{Pb}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ 21,32	$\text{Ag}^+\text{Fe}(\text{CN})^6$ 14,14 $\text{Ag}^3\text{KFe}(\text{CN})^6$ 18,86	$\text{K}^2\text{Zn}^3[\text{Fe}(\text{CN})^6]^2$ 18,25	$\text{Fe}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]^3$ 13,15 $\text{KFeFe}(\text{CN})^6$ 17,52

TABLEAU II.

Solution traitée par $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$, $m : 3$.	NiSO_4 $m : 6,6$.	CuSO_4 $m : 6,4$.	$\text{Co}(\text{NO}_3)^2$ $m : 7,2$.	CdSO_4 $m : 6$.
Virages observés (cm^3 de ferrocyanure).....	17,8	16,0	18,0	12,0 22,4
Virages théoriques (cm^3 de ferrocyanure)....	$\text{NiK}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ 22,99 $\text{Ni}^4\text{K}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]^3$ 17,24	$\text{Cu}^2\text{K}^2[\text{Fe}(\text{CN})^6]^2$ 15,80 $\text{Cu}^4\text{K}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]^3$ 17,82	$\text{Co}^4\text{K}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]^3$ 15,81 $\text{CoK}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ 21,08	$\text{Cd}^4\text{K}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]^3$ 19,33 $\text{Cd}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ 12,88 $\text{CdK}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ 25,76
Solution versée dans $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$, $m : 12$.	NiSO_4 $m : 3,3$.	CuSO_4 $m : 6,4$.	$\text{Co}(\text{NO}_3)^2$ $m : 3,6$.	CdSO_4 $m : 6$.
Virages observés (cm^3 de solution).....	16,5	17,6	16,4	28
Virages théoriques (cm^3 de solution).....	$\text{NiK}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ 13,59 $\text{Ni}^4\text{K}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]^3$ 18,12	$\text{Cu}^2\text{K}^2[\text{Fe}(\text{CN})^6]^2$ 17,57 $\text{Cu}^3\text{K}^2[\text{Fe}(\text{CN})^6]^2$ 19,77	$\text{CoK}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ 14,82 $\text{Co}^4\text{K}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]^3$ 19,7	$\text{CdK}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ 24,26 $\text{Cd}^4\text{K}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]^3$ 32,35

Afin de connaître la composition globale du précipité obtenu en faisant

⁽¹⁾ *Helv. Chimica Acta*, 5, 1922, p. 633; 6, 1923, p. 550.

⁽²⁾ La concordance entre les virages théoriques et les virages observés est d'ailleurs très mauvaise dans les cas du nickel et du cobalt.

réagir à température ordinaire du ferrocyanure de potassium sur des solutions de sels métalliques de concentrations moyennes, nous avons observé l'effet thermique développé au cours de la réaction suivant la méthode décrite dans une Note précédente⁽¹⁾.

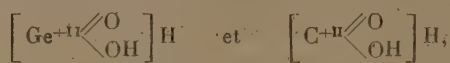
Les courbes thermométriques obtenues, que nous reproduirons dans un Mémoire ultérieur, accusent des brisures très nettes marquant la fin de chaque précipitation. Elles nous ont permis d'attribuer (Tableau I) des formules simples aux ferrocyanures de plomb, d'argent, de zinc et de fer, en accord avec les résultats des auteurs cités plus haut. En ce qui concerne les sels de nickel, cuivre, cobalt et cadmium (Tableau II), les points de virage thermique, bien que très nets, ne correspondent plus à des compositions simples. Lorsqu'on verse du ferrocyanure de potassium dans du sulfate cuivrique, la discontinuité thermométrique a lieu pour une composition globale du précipité correspondant à la formule $\text{Cu}^3\text{K}^2[\text{Fe}(\text{CN})^6]_2$; en versant, au contraire, le sel cuivrique dans le ferrocyanure, le précipité contient moins de cuivre et répond à la formule $\text{Cu}^4\text{K}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]_3$. Ces résultats sont compatibles avec ceux de Müller et Wegelin obtenus par analyse chimique indirecte et suivant lesquels le précipité est un mélange dont la composition dépend de la quantité des réactifs engagés. Quant aux formules globales des sels de nickel, cobalt et cadmium, elles seraient, d'après nos mesures, toujours intermédiaires entre $\text{MeK}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$ et $\text{Me}^4\text{K}^4[\text{Fe}(\text{CN})^6]_3$, que la précipitation soit effectuée dans un sens ou dans l'autre. C'est pourquoi, généralisant les conceptions de E. Müller, nous estimons qu'il y a lieu de considérer ces derniers produits comme des mélanges homogènes (solutions solides) de composition globale variable suivant les conditions de précipitation.

En résumé, la présente étude montre que dans le cas des précipitations simples, la méthode thermométrique conduit aux mêmes résultats et bien plus rapidement que les autres méthodes d'analyse indirecte chimiques ou physicochimiques. La netteté des virages thermométriques permet, en outre, de résoudre les cas complexes avec autant de certitude que la potentiométrie tout en utilisant des réactifs aux concentrations habituellement employées en chimie analytique.

(1) P. MONDAIN-MONVAL et R. PARIS, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1154.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la potasse ou de la soude sur l'acide germanoformique.* Note de M. **ARAKEL TCHAKIRIAN**, transmise par M. G. Urbain.

Suivant les principes fondamentaux exposés par M. G. Urbain ⁽¹⁾, j'ai montré dans des études précédentes qu'il est possible de rapprocher l'acide germanoformique (hydroxyde germaneux) de l'acide formique, et j'ai proposé ⁽²⁾ pour ces deux corps les formules coordinatives;



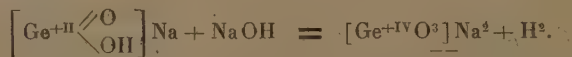
dans lesquelles le germanium et le carbone constituant les noyaux centraux des complexes sont tricoordonnés et électrodivalents positifs.

Les résultats de travaux récents m'ont permis, comme nous le verrons dans cette étude, d'étendre les rapports d'homologie établis entre le germanium et le carbone, au silicium et en partie à l'étain.

J'ai constaté que si l'on traite l'acide germanoformique par une solution de potasse ou de soude à 50 pour 100, il y a formation du métagermanate alcalin avec dégagement d'hydrogène, et de petites quantités de germanométhane et de germanium (pour chacun de ces deux derniers corps 1 à 2 pour 1000).

Le terme de la réaction, qui est atteint à la température ordinaire en 30 ou 40 jours, peut l'être en 2 heures en opérant à 100°.

On peut admettre qu'en milieu alcalin et à chaud, le germanoformiate de sodium, en présence d'un excès de soude, subit une décomposition analogue à celle des formiates et silicoformiates alcalins, pour donner naissance au métagermanate alcalin et à de l'hydrogène :



La libération d'hydrogène montre que la réaction précédente est une réaction d'oxydation.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 51, 1932, p. 853, et 54, 1933, p. 637; *J. Chim. phys.*, 29, 1932, p. 325; *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1993.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 51, 1932, p. 846.

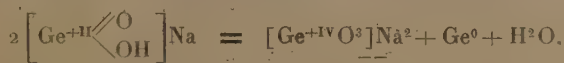
En effet, on peut supposer que deux des électrons de germanium, qui figurent dans le premier membre, sont captés par les deux ions hydrogènes pour former la molécule, le germanium qui était électrodivalent positif devenant électrotétravalent positif.

Dans les mêmes conditions on observe avec l'oxyde GeO les mêmes phénomènes. Il se forme probablement en milieu alcalin et à chaud du germanoformiate de sodium suivant la réaction :



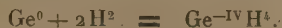
comme l'a souligné M. G. Urbain dans le cas de la formation du formiate alcalin à partir de l'oxyde de carbone et de la potasse.

La formation de petites quantités de germanométhane et de germanium peut être due aux réactions secondaires suivantes : le germanoformiate de sodium suivant une réaction d'oxydo-réduction fournit, de même que le stannite de sodium, du métagermanate de sodium et du germanium :



L'atome de germanium de l'une des deux molécules du complexe, perdant deux électrons, devient électrotétravalent positif, les deux électrons libres sont captés par le germanium de l'autre molécule qui devient ainsi zérovalent.

Par suite de la simultanéité des réactions mentionnées ci-dessus, le germanium et l'hydrogène tous deux à l'état naissant donneraient du germanométhane :



Cette dernière réaction rapproche le germanium de l'arsenic et de l'antimoine.

On remarquera que, contrairement à l'hydroxyde stanneux, pour les acides formique, silicoformique et germanoformique, l'hydrogène, figuré dans l'intérieur du crochet, possède cette particularité qu'il peut être libéré par les alcalis.

Il possède en plus la propriété d'être substitué par les radicaux alcoyles et aryles.

À côté des composés alcoylés et arylés correspondant du carbone qui sont tous connus, on peut citer l'existence des dérivés : acides méthyl-,

éthyl-, propyl- et phénysiliconnoniques ⁽¹⁾, les anhydrides éthyl-, tolyl-, benzyl- et phénylgermannoniques ⁽²⁾, et les acides méthyl-, éthyl-, propyl-, isopropyl-, phényl-, benzyl- et dichlorométhylstannoniques ⁽³⁾.

Suivant les faits expérimentaux que nous venons d'exposer, il semblerait que l'hydroxyde stanneux est le terme de transition entre les acides du type formique et les hydroxydes basiques.

CATALYSE. — *Sur un catalyseur pour la production d'acide azotique par oxydation de l'ammoniac.* Note de M. **LOUIS MARMIER**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le catalyseur que nous avons employé était de la pouzzolane recouverte d'une couche mince d'un métal ou d'un oxyde métallique. Pour préparer, par exemple, de la pouzzolane platinée, on plonge successivement la pouzzolane dans des solutions de chlorure de platine et de chlorhydrate d'ammoniac; on fait le vide pour imprégner de liquide les pores de la pouzzolane; celle-ci est ensuite séchée, puis grillée un instant.

La pouzzolane ainsi préparée est portée à une température convenable; à travers elle, on fait passer le mélange, en proportions choisies, d'ammoniac et d'air. Au sortir du catalyseur, les gaz traversent un réfrigérant, puis quatre petits Gay-Lussac hauts de 1^m.

Dans ces conditions d'expériences, la pouzzolane platinée m'a donné en 24 heures de 3^{ks}, 2 à 7^{ks} de NO³H par gramme de platine présent.

Divers métaux peuvent remplacer le platine sur la pouzzolane. Par rapport aux poids de NO³H fournis par une même quantité d'ammoniac, les métaux essayés se classent dans l'ordre suivant : le fer donne le minimum, puis viennent le strontium, l'uranium, le manganèse, le cérium, le molybdène; ensuite le tungstène et enfin, presque à égalité, le platine et le chrome.

Avec la pouzzolane platinée ou chromée, nous avons recueilli 33 à

⁽¹⁾ J. A. MEADS et F. S. KIPPING, *Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 679, et 107, 1915, p. 459.

⁽²⁾ W. ORNDORFF et TABERN, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2512; FLOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4935.

⁽³⁾ MEYER, *Ber. d. chem. Ges.*, 16, 1833, p. 442; PEEIFFER et LENHARDT, *Ber. d. chem. Ges.*, 36, 1903, p. 1054; POPE et PEACHEY, *Proc. roy. Soc. London*, 72, 1903, p. 7; DRUCE, *Chem. News*, 120, 1920, p. 229; *J. Chem. Soc.*, 121, 1922, p. 1859; M. LESBRE et M^{lle} G. GLOTZ, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1426.

45 pour 100 du poids de NO^3H correspondant théoriquement à la formule



Le chrome nous a donné les plus grands poids de NO^3H . Dans l'appareil de laboratoire ci-dessus indiqué, nous avons eu, avec la pouzzolane chromée, 2000 à 2500^s de NO^3H dans des expériences de 25 heures consécutives.

En ozonisant l'air, les rendements sont peu modifiés et leurs augmentations éventuelles ne compensent pas la dépense d'énergie faite dans l'ozonateur. Toutefois en faisant passer à froid sur de la pouzzolane brute (non recouverte de métal) un mélange d'ammoniac et d'air (ou d'oxygène) ozoné, la production d'acide nitrique, déjà commencée dès le contact des deux gaz, augmente notablement.

D'après ces expériences de laboratoire, la pouzzolane chromée pourrait être employée, en cas de besoin, comme catalyseur pour la production de l'acide azotique par oxydation de l'ammoniac.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation alcaline du β -glucoheptose.*

Note de M^{me} YVONNE RHOUVINE, présentée par M. G. Bertrand.

Nous avons montré ⁽¹⁾ que l' α -*d*-gluco-heptulose donne, par réduction avec l'amalgame de sodium et l'acide sulfurique, de l' α -glucoheptite et de l' α -*d*-glucoheptulite ⁽²⁾. Ce dernier alcool n'est pas prévu par la théorie, et sa formule de constitution ne peut être donnée.

Il serait possible d'en expliquer la formation par une transposition moléculaire inattendue, soit au cours de l'isomérisation alcaline de l'aldose en cétose, soit au cours de la réduction du cétose.

C'est la première hypothèse qui nous a guidée dans l'étude de l'isomérisation alcaline du β -glucoheptose. Ce sucre, comme son isomère α , doit donner, si l'isomérisation est régulière, de l' α -*d*-glucoheptulose.

40^s de sirop neutre de β -glucoheptose contenant environ 28^s de sucre, sont délayés dans 200^{cm}³ d'eau de chaux saturée à 37°. On laisse la réaction se faire à 27° et l'on en suit la vitesse au polarimètre.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 985.

⁽²⁾ Les réductions de la lactone β -glucoheptonique ont été grandement facilitées par l'emploi de l'amalgame de sodium et de plomb préparé selon les indications de G. Bertrand et S. Delaunay-Auvray (*Comptes rendus*, 197, 1933, p. 6, et *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, 53, 1933, p. 1126).

La déviation, déjà positive après 1 heure et demie de contact, augmente rapidement et atteint son maximum en 36 heures.

On neutralise par SO^4H^2 dilué. On concentre dans le vide jusqu'à ce que le sirop pèse environ 70^5 . On épuise ce sirop au bain-marie par de l'alcool méthylique (400^{cm^3} , 200^{cm^3} et 100^{cm^3}). On réunit les solutions alcooliques, qui laissent parfois déposer des cristaux, et l'on en chasse l'alcool par distillation dans le vide. Le sirop obtenu, additionné d'un peu d'alcool méthylique se prend rapidement en masse. Après une nouvelle cristallisation des eaux mères, on obtient environ 12^5 de sucre cristallisé. Une deuxième isomérisation alcaline du résidu sirupeux et des eaux mères fait monter le rendement en cétose à 70,75 pour 100 de l'aldose mis en œuvre.

Le cétose ainsi préparé à partir du β -glucoheptose a un point de fusion, au bloc Maquenne, de $+173^{\circ},5$. Sa dispersion rotatoire, mesurée dans un tube de 40^{cm} , pour une concentration de 2 pour 100, à la température de 20° , est pour les trois raies de mercure :

$$\alpha_{578} = +69^{\circ}53', \quad \alpha_{546} = +79^{\circ}30', \quad \alpha_{436} = +130^{\circ}37'.$$

Or l' α -*d*-glucoheptulose, préparé par isomérisation alcaline de l' α -glucoheptose et purifié par cinq recristallisations, a un point de fusion de $+173^{\circ}$ et une dispersion rotatoire de :

$$\alpha_{578} = +68^{\circ}, \quad \alpha_{546} = +78^{\circ}42', \quad \alpha_{436} = +128^{\circ}54'.$$

De plus, le cétose du β -glucoheptose donne, par réduction de l' α -glucoheptite et de l' α -*d*-glucoheptulite.

On peut donc conclure que l' α et le β -glucoheptose donnent, par isomérisation alcaline, le même cétose : l' α -*d*-glucoheptulose, lequel n'est pas dû à une transposition moléculaire inattendue.

L'étude de divers facteurs, notamment de la température et de l'alcalinité, pendant la réduction du cétose par l'amalgame de sodium, nous apprendra peut-être s'il se produit un changement de constitution capable d'expliquer la formation de l' α -*d*-glucoheptulite.

CHIMIE ORGANIQUE. — Préparation de l'iodo-4-pyrocatechol.

Note de MM. ERNEST FOURNEAU et J. DREUY, présentée par M. Delépine.

Aucun des deux iodo-pyrocatechols n'a été décrit. Quelques essais ont cependant été tentés pour les obtenir. Cousin ⁽¹⁾ a étudié l'action de

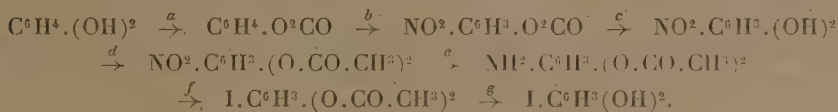
(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, 13, 1898, p. 497.

l'iode sur le pyrocatechol suivant deux méthodes : 1° action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur le pyrocatechol, en solution étherée; 2° action d'un mélange d'iodure et d'iodate de potassium sur une solution aqueuse de pyrocatechol, additionnée d'acide acétique. Les résultats ont été négatifs.

Jackson et Boswell (1) ont étudié l'action du chlorure d'iode (ICl) sur le pyrocatechol, mais ils n'isolèrent que deux corps fortement polymérisés : $C^{30}H^{10}O^{10}Cl^8I^3$ et $C^{48}H^{10}O^6Cl^7I$.

L'iodogaïacol ainsi que l'iodovératrol ont été préparés, mais les essais de déméthylation par des hydracides et le chlorure d'aluminium ramènent au pyrocatechol par enlèvement de l'iode (2).

Nous avons préparé l'iodo-4-pyrocatechol par les réactions suivantes :



L'éther carbonique du pyrocatechol (b) a été préparé suivant les indications données par Einhorn et Lindenberg (3). Son dérivé nitré (4), saponifié par l'eau chaude, fournit le nitro-4-pyrocatechol (5). Le dérivé diacétylé a été décrit par Balaban (5) et Van Erp (6). Balaban (5) a également décrit l'aminodiacétylpyrocatechol qui est la matière première ayant servi pour préparer le dérivé iodé (7).

Iodo-diacétylpyrocatechol (f). — 8^g,4 d'aminodiacétylpyrocatechol dissous dans 10^g d'acide chlorhydrique à 35 pour 100 (2^{mol},5) + 20^{cm}3 d'eau, sont diazotés par 3^g de NO²Na en solution aqueuse à 20 pour 100. On ajoute, peu à peu, en agitant, à la solution du diazo, une solution aqueuse concentrée de 7^g,5 d'iodure de potassium. L'azote se dégage et un corps

(1) *Am. Chem. J.*, 35, 1906, p. 522.

(2) TASSILLY et LEROIDE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, 1, 1907, p. 930.

(3) *Ann. der Chem.*, 300, 1898, p. 141.

(4) D. R. P. 264.012 (Friedlander II, 192).

(5) *J. Chem. Soc. London*, 1929, p. 1092.

(6) *Ber. deutsch. chem. Gesells.*, 64, 1931, p. 2814.

(7) Nous avons d'abord essayé, mais sans succès, d'ioder directement le carbonate et le dérivé diacétylé. D'autre part, nous n'avons pu obtenir le nitro-4-diacétylpyrocatechol par nitration du dérivé diacétylé qui ne conduit qu'à un mélange de produit non nitré, de dinitré et de composés partiellement saponifiés (voir NIETZKI et MOLL, *Ber. d. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 2183; KEHRMANN et PRUNIER, *Helv. Chim. Acta*, 7, 1924, p. 984.)

résineux noir se sépare. Après avoir ajouté 2^s d'acétate de sodium, pour neutraliser l'excès d'acide, on chauffe légèrement au bain-marie pendant deux heures. Pour éliminer l'iode formé pendant la réaction, on ajoute quelques centimètres cubes de solution diluée de bisulfite de sodium, puis on extrait plusieurs fois à l'éther. L'éther est lavé deux fois avec de la soude 1/2 N en refroidissant par de la glace (les groupes acétylés étant facilement saponifiés par la soude), puis avec de l'eau. On chasse l'éther après l'avoir séché sur du sulfate de sodium. Le résidu est distillé dans le vide. L'iododiacétylpyrocatechol passe à 148-150° sous 0^{mm},8. Rendement : 2^s,8 de produit distillé, soit 17,5 pour 100. Liquide très dense, de couleur jaune. Il est soluble dans tous les solvants organiques, très peu dans l'éther de pétrole; insoluble dans l'eau froide, très peu dans l'eau chaude.

Iodopyrocatechol (1). — Le mélange suivant : 5^s d'iododiacétylpyrocatechol, 33^{cm}3 d'alcool méthylique, 5^s ClH conc., est chauffé à reflux pendant 1 heure et demie. La liqueur se colore en rouge. Après refroidissement, on neutralise avec une solution concentrée de bicarbonate de sodium et l'on extrait à l'éther jusqu'à ce que la liqueur aqueuse ne donne plus de coloration avec Cl³Fe. L'éther est séché avec du sulfate de sodium et évaporé. Le résidu liquide cristallise au bout de quelques jours, ou instantanément si l'on possède une amorce. Rendement 3^s,1 de produit brut. On peut l'extraire avec de l'éther de pétrole, Eb. = 40-60°, duquel des feuillets presque incolores, F = 92°, cristallisent en petite quantité, mais il est préférable de recristalliser le produit brut dans le tétrachlorure de carbone, 2^s,5 de produit brut sont dissous dans 20^{cm}3 de CCl⁴ à l'ébullition; on sépare un résidu résineux. Par refroidissement du liquide, 1^s,6 de cristaux (feuillets) se déposent que l'on recristallise encore deux fois F = 92°. Dosage d'iode : trouvé 54,5 pour 100. Calculé 54,0 pour 100.

Le composé semble exister sous deux formes; l'une fond à environ 50°; l'autre à 92° (le dérivé chloré correspondant du pyrocatechol est également dimorphe)(1). Paillettes très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone; un peu moins dans l'eau, le benzène, le chloroforme, peu solubles dans le tétrachlorure de carbone à froid; très peu dans l'éther de pétrole. Dans un vide de 0^{mm},8 ce composé peut être sublimé vers 70-100° (température du bain d'huile). Avec Cl³Fe, coloration verte, devenant rouge avec du carbonate de sodium, et rouge violet avec le bicarbonate.

(1) Voir WILLSTÄTTER et MÜLLER, *Ber. deutsch. chem. Gesells.*, 44, 1911, p. 2183.

LITHOLOGIE. — *La succession des éruptions permienes dans les Vosges (Niedeck)*. Note de M. A. SAKAÉ MIHARA, transmise par M. L. Cayeux.

L'époque permienne fut marquée en Alsace par une grande activité volcanique et les sédiments de l'époque nous ont conservé, à côté de tufs et de cinérites résultant de l'accumulation de produits d'explosion (Couche de Mäusebuckel de la région de Villé), d'importantes coulées de lave.

Ces coulées, dans la région de Niedeck, sont subhorizontales et reposent en discordance sur les schistes dévoniens redressés; elles sont surmontées par le grès des Vosges qui les recouvre en concordance. En se basant sur l'analyse chimique, il semble qu'il faille distinguer, dans l'émission des laves, deux époques : un premier paroxysme caractérisé surtout par la fréquence et le nombre des phénomènes explosifs et auquel correspond une émission de laves très acides (formation inférieure), un second paroxysme à caractère explosif moins accentué et au cours duquel furent émises de grandes épaisseurs de lave relativement basique (formation supérieure). Les deux formations sont séparées par un conglomérat et un grès-arkose.

La formation inférieure débute par une brèche volcanique dans laquelle se trouvent repris des blocs d'une rhyolithe plus ancienne (antepermienne) en tout analogue aux rhyolithes d'Eftermatten et du Rosskopf sur le bord du massif granitique du Champ du Feu. Elle comporte plusieurs coulées, de nuance claire (gris clair, violet clair) et de faible épaisseur, noyées dans un ensemble qui ressort du tuf ou de la cinérite. Très acide (82,84 pour 100 de SiO_2), la lave met en évidence des gouttelettes de quartz visibles à l'œil nu; au microscope, on y décèle peu de feldspath et d'éléments ferromagnésiens. La composition chimique de la lave varie : les coulées les plus inférieures (A), de teinte gris clair, sont plus riches en soude, les supérieures (B), d'un gris violacé, plus potassiques.

TiO_2 . SiO_2 . Al_2O_3 . Fe_2O_3 . FeO . MgO . CaO . Na_2O . K_2O . MnO . $+\text{H}_2\text{O}$.

(B). tr. 81,16 8,89 0,95 1,84 0,79 0,95 0,69 5,25 tr. 0,02 100,54

(A). 0,01 83,53 7,28 0,72 2,14 0,25 0,75 4,44 0,55 non 0,05 99,72

La formation supérieure, beaucoup plus sombre de teinte (rouge sombre, violet sombre), ne montre presque jamais de quartz visible à l'œil nu; on y observe de nombreux phénocristaux de feldspath et beaucoup de petits cristaux d'éléments ferromagnésiens altérés. La lave est nettement plus basique (73,69 pour 100 de SiO_2) et comporte deux coulées superposées (C et D) d'inégale puissance :

	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	+H ₂ O	Total
(D)...	0,25	73,25	11,84	3,15	0,73	0,73	1,32	0,80	7,75	non	0,59	100,41
(C)...	0,39	68,71	14,84	2,81	0,94	2,40	1,63	1,12	4,32	tr.	2,63	99,79

L'inférieure (C) ou « coulée principale » a une puissance d'environ 150^m; elle joue un rôle important dans la topographie de la région où elle ressort et forme corniche.

Il y a donc lieu de distinguer, pendant l'époque permienne, deux phases de l'activité volcanique dans la région du Niedeck : une première phase surtout explosive, avec émission de quelques laves très visqueuses; une deuxième phase accompagnée de quelques explosions et caractérisée par un magma relativement basique et très fluide qui a donné naissance aux épaisses coulées de lave de la formation supérieure. Entre ces deux phases paroxysmales, il y eut une période d'accalmie et d'érosion avec formation d'un conglomérat torrentiel où l'on retrouve inclus des galets de phtanites et de rhyolithes (rhyolithes d'Eftermatten et du Rosskopf), des éléments schisteux et des matériaux de nature granitique.

GÉOLOGIE. — *Sur la structure géologique du socle cristallin et métamorphique de la Rivière Noire et du Haut Song Ma au Nord du parallèle de Dien Bien Phu (Tonkin occidental)*. Note (1) de M. JACQUES FROMAGET, transmise par M. Ch. Jacob.

Cette région n'est autre que la terminaison septentrionale de l'*Indosinia* (Indochine médiane de Ch. Jacob; môle Cambodge-Bornéo des anciens auteurs : Fuchs, Suess et Lantenois). Considérée au Néotrias, cette extrémité de guirlande des Indosinides affecte la forme d'un coin de roches cristallines enfoncé entre : à l'Est, le Haut-Tonkin (massif cristallin du Fan Si Pan), dont le sépare le synclinal triasique de la Rivière Noire, et à l'Ouest, le Haut-Laos (massif granitique du Phou Nam Nhé) de l'autre côté de la profonde dépression synclinale du Haut-Laos (2).

Ce môle est partiellement recouvert par des formations peu ou pas du tout métamorphisées, plus récentes, les unes autochtones et les autres

(1) Séance du 1^{er} octobre 1934.

(2) J. FROMAGET, *Observations et réflexions sur la géologie stratigraphique et structurale de l'Indochine* (Bull. Soc. géol. France, 5^e série, 4, 1934; à l'impression) et *Comptes rendus*, 197, 1933; p. 1236.

charriées. Il est, en outre, percé par des intrusions de roches, pour la plupart acides ou alcalines, dont la plus importante, de granites monzonitiques, constitue, au NNE et à l'E de Dien Bien Phu, le Phou Nong San Tam (2300^m), nœud hydrographique entre les bassins du Fleuve Rouge, du Song Ma et du Mékong, et le plateau de Muong Phang.

Ce triangle de plus de 100^{km} de hauteur N-S pour 70^{km} de base sur le parallèle de Dien Bien Phu n'avait encore fait l'objet que de quelques itinéraires et seules les parties les plus cristallines avaient été mentionnées par L. Dussault (¹).

Les résultats résumés ci-après ont été obtenus après six années d'observations, tant dans la région que dans d'autres de structure analogue : massif du Fan Si Pan, vallée du Nam Ti et bordure occidentale du massif du Haut Song Chay jusqu'au Fleuve Rouge.

Stratigraphiquement, les formations de cette partie de l'Indosinia se répartissent suivant trois grands systèmes : Archéen, Algonkien et Cambrosilurien qui, tectoniquement, correspondent aux orogénèses antéhuronienne, huronienne et calédonienne (Tonkinides).

1° *Archéen*. — Je lui attribue les masses les plus cristallines et les plus profondes, qui affleurent principalement en deux endroits :

a. Dans l'un d'eux (vallée du Nam Leuk au Sud de Laichau), deux écailles, coincées avec des schistes lustrés, des granites anthracolithiques et des schistes triasiques, sont constituées : l'une par des gneiss à sillimanite et des gneiss à deux micas et spinelle, l'autre par des gneiss et des micaschistes à deux micas et des gneiss et des amphibolites à grenat.

b. A l'Est de Dien Bien Phu, entre M. Hua et M. Ang, ce sont les parties les plus élevées de ce matériel qui affleurent; on n'y voit, en effet, que des micaschistes à deux micas et grenat et des micaschistes à grenat et tourmaline.

Toutes ces roches sont laminées et souvent même mylonitisées, mais complètement recristallisées; en quelques points les écrasements ont abouti à des séricitoschistes avec ou sans grenat et tourmaline.

2° *Algonkien*. — Les formations de ce système sont soit autochtones, soit charriées.

a. Les premières reposent, dans la région de Muong Ang, sur les micaschistes archéens; ce sont d'abord des schistes noduleux à biotite et séricite, avec lits de graphite, supportant des quartzites à deux micas; puis des cipolins à mica brun associés à de très rares amphibolites et à des gneiss basiques formés par des alternances de

(¹) *Bull. Serv. géol., Indochine*, 10, II, 1921, p. 67.

quartz et de feldspath altérés avec pyroxène, mica noir et hornblende jaune clair. Ces formations bien cristallisées, mais moins métamorphisées que leur substratum, présentent les caractères de sédiments continentaux ou lentement transgressifs des séries de Chapa et de la rive gauche du Fleuve Rouge.

b. A la bordure occidentale, formant soubassement des plateaux de Ta Phing et de Sin Tiai, on voit, au-dessus des schistes lustrés du Cambro-silurien, une épaisse série métamorphique qui présente les mêmes caractères que la série de Muong Ang. Ce sont en effet des schistes à biotite et amphibole, des schistes amphiboliques avec actinote, diopside et hypersthène, des amphibolites, des pyroxénites et des cipolins, portant parfois les traces d'un laminage intense. Cette succession, poussée à l'O ou à l'ONO, se répète plusieurs fois et contient des intercalations amygdalaires, petits lambeaux de poussées arrachés soit à l'Archéen, soit au Cambrosilurien.

Ces formations *b*, indubitablement charriées, présentent aussi les plus grandes analogies avec celles de la série de Chapa, bien que leurs amphibolites, riches en actinote, semblent plutôt d'origine sédimentaire qu'éruptive. Elles apportent, en outre, la preuve que de puissants mouvements orogéniques se sont produits à la fin du Silurien, alors que le matériel huronien était déjà bien près d'être métamorphisé autant qu'il est aujourd'hui.

3° *Cambro-silurien*. — J'attribue à cette période des sédiments peu métamorphiques, intensément laminés, contenant quelques amygdales fortement étirées de formations plus anciennes et supportant l'Algonkien charrié. Ces formations nettement transgressives, affleurent bien à l'Ouest des plateaux de Sin Tiai et de Sonla.

Ce sont essentiellement des schistes lustrés à muscovite et sérécite avec exceptionnellement un mica brun très clair; les autres minéraux, souvent abondants, sont détritiques (feldspath, tourmaline, zircon, sphène, etc.). On y connaît d'abord des arkoses noduleuses et séréciteuses avec lentilles exotiques de cipolins et d'amphibolites, des quartzophyllades, puis des schistes et des quartzites séréciteux, à nodules de quartz et de tourmaline, et enfin, à Muong Hua, une grande épaisseur de calcaires cristallins et laminés.

Ces formations sont autochtones, mais elles ont été trainées sur leur substratum au cours de la translation des nappes calédoniennes; elles sont tout à fait comparables aux schistes de Coc Xan et aux séries de Pei Ho et de la zone de Pakha.

A propos de l'existence possible de mouvements huroniens, un édifice de cet âge existe: il est accusé à la fois par une recristallisation générale des formations archéennes et algonkiennes et par la transgression cambrosilurienne; mais c'est là tout ce qu'on peut en dire.

GÉOLOGIE. — *Sur un niveau fossilifère du bassin potassique oligocène du Haut-Rhin.* Note de M. FRANÇOIS QUIÉVREUX, présentée par M. Ch. Jacob.

J'ai signalé (1) ma découverte en juin 1933 d'un niveau fossilifère, riche en insectes et en plantes, dans un des petits lits argileux, contenus dans la couche inférieure de potasse du bassin potassique du Haut-Rhin, appartenant à l'Oligocène inférieur. Ce niveau se trouve à la partie supérieure de la seconde intercalation stérile, à partir de la base de la couche et a une épaisseur variant entre 3 et 6^{cm}. Il est fossilifère sur toute l'étendue du bassin potassique, soit sur une superficie de plus de 200^{km²}.

La faible épaisseur de ce lit d'argile permet de supposer que son dépôt correspond à une seule et même crue. La rapidité avec laquelle ont dû être ensevelis, dans une vase très fine, les divers restes organiques, entraînés dans la lagune soit par l'eau, soit par le vent, et probablement aussi la forte teneur en sel des eaux de la lagune, permettent d'expliquer que les restes, échappant à la décomposition, aient conservé des détails d'une finesse souvent remarquable. Les insectes recueillis sont dans un état de conservation comparable à ceux des gisements d'Aix ou d'Oeningen. La faune, très riche en espèces, est constituée par le mélange d'une faune de marécage et d'une faune de forêt. Au point de vue climatique, la plupart des espèces paraissent appartenir, d'après leurs affinités avec les vivants, à une faune tempérée chaude, méditerranéenne. Toutefois quelques spécimens appartiennent à des genres qu'on ne retrouve plus actuellement que dans les pays tropicaux.

En mettant de côté certains groupes, pour lesquels les formes actuelles sont elles-mêmes fort incomplètement connues (Chalcidides par exemple), ces insectes fossiles appartiennent presque tous à des genres vivants. Il n'y a par contre presque jamais identité absolue avec une espèce actuelle; et, d'ailleurs, les caractères nécessaires pour conclure à cette identité manquent la plupart du temps.

Je donne ci-après la liste des déterminations obtenues jusqu'à présent, avec le concours bienveillant de MM. Jeannel, Berland, Laisne, Séguay, du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris, de M. Handschin de Bâle, enfin de M. A. Seyrig.

(1) *C. R. s. Soc. géol. Fr.*, fasc. 14, 20 novembre 1933, p. 223.

INSECTES. — Orthoptera : Eumastacinæ; Gryllidæ — Dermaptera : Forficulidæ; Psocoptera — Thysanoptera — Hemiptera : *Geocoris* sp., *Cyrtopeltis* sp., *Corixa* sp.; Lygæidæ; Cercopidæ; Fulgoridæ; Psyllidæ, *Psylla* sp., *Psyllopsis* sp.; Aphididæ, *Aphis* sp. — Neuroptera : Raphidiidæ; Osmylidæ — Lepidoptera — Coleoptera : Staphylinidæ, *Tachyporus* sp., *Aleochara* sp., *Atheta* sp.; Cucujidæ, *Lamotmetus* sp.; Tenebrionidæ; Anthicidæ; Curculionidæ — Hymenoptera : Ichneumonidæ, *Hemiteles* sp., *Plectiscus* sp., Braconidæ, *Microgaster* sp., *Chelonius* sp., *Alysia* sp., *Praon* sp., *Aphidius* sp.; Chalcididæ; Proctotrypidæ, *Belyta* sp.; Formicidæ; Ponerinæ; Hymenoptères supérieurs — Diptera : Tipulidæ, *Cyttaromyia Quievreuxi* Seguy, *Limnobia* sp., *Molophilus* sp.; Psychodidæ, *Psychoda* cf. *phalenoides*; Dixidæ, *Dixa* sp.; Culicidæ, *Aedes* sp.; Chironomidæ, *Tanytus* sp., *Chironomus* sp., *Tendipes* sp.; Ceratopogonidæ; Cecidomyidæ; Mycetophilidæ, *Phronia* cf. *basalis* Winn, *Fungivora* sp.; Sciaridæ, *Sciara* cf. *nervosa*, *Sciara* groupe *bicolor* Meigen; Trichoceridæ; Tabanidæ; Empididæ, *Tachydromyia* groupe *cursitans*; Phoridæ; *Agromyzidæ*, *Protonapomyza* gen. nov.; Drosophilidæ; Chloropidæ, *Oscinis* sp., *Sciomyzidæ*; Muscidæ. — ARACHNIDES. — MOLLUSQUES : *Melania* sp., *Helicide* indéterminé (fossilisés en sel gemme).

Les dimensions des insectes présentent une constance remarquable, avec une taille comprise le plus souvent entre 2 et 3^{mm}; beaucoup moins fréquents sont ceux dont la taille est comprise entre 1 et 2^{mm} ou entre 3 ou 4^{mm}; enfin ceux de dimension supérieure à 4^{mm} sont rares. Cela paraît devoir être attribué à un classement mécanique résultant du transport. Les lieux où se rencontrent les insectes dans les exploitations minières sont distants de plusieurs kilomètres des bords de la lagune. La lagune elle-même devait constituer un milieu azoïque du fait de sa forte salure. On n'y retrouve nulle trace de la faune des eaux sursalées (*Ephydra*, *Artemia salina*, etc.). Je soulignerai également l'absence de tout organisme marin.

Le même niveau fossilifère renferme une flore montrant une végétation forestière, dont les affinités indiquent un climat tempéré chaud (Méditerranée, Californie, Afrique du Sud, Japon méridional). Cette flore présente certains traits archaïques et elle se rapproche beaucoup plus des flores éocènes que des flores miocènes; elle correspond toutefois à un climat déjà plus tempéré que le climat de l'Éocène.

Je donne ci-dessous la liste des déterminations obtenues. M. l'abbé Depape et M^{lle} A. Camus ont vérifié celles faites d'après des feuilles; Mrs. E. M. Reid a assuré celles des graines.

CONIFÈRES : *Podocarpus eocenica* Unger, *Widdringtonia antiqua* Sap., *Cupressus* cf. *lusitanica* Mill, *Thuya* sp., *Libocedrus salicornioides* Heer, *Libocedrus* cf. *decurrens* Torr.

MONOCOTYLÉDONES : Liliacées, *Brasenia ovula* Brong.; Potamogetaceæ, *Potamogeton* sp.; Graminées, *Chloris* sp.

DICOTYLÉDONES : Myricaceæ, *Myrica* sp.; Polygonaceæ, *Rumex* sp.; Chenopodiaceæ; Caryophyllæ, *Arenaria* cf. *peploides* Linn.; Lauraceæ, *Cinnamomum Scheuchzeri* Heer; Renonculaceæ, *Thalictrum* sp.; Myrtaceæ (?), cf. ? *Tristania littoralis*; Mimosaceæ, *Acacia inæqualis* Heer; Compositæ.

Les listes de déterminations ci-dessus sont encore fort incomplètes et l'exploration du niveau fossilifère se poursuit. Il est dès maintenant possible d'espérer qu'une étude détaillée de la faune fossile de la lagune potassique permettra d'accroître dans une large mesure nos connaissances sur les insectes du Tertiaire ancien et apportera peut-être aussi des précisions intéressantes sur la formation des dépôts de potasse.

MÉTÉOROLOGIE. — *Détermination de la quantité d'ozone contenue dans l'atmosphère, au voisinage de Shanghai.* Note ⁽¹⁾ de M. PIERRE LEJAY, présentée par M. Charles Fabry.

Nous avons commencé, en janvier 1932, des mesures régulières de la quantité d'ozone contenue dans l'atmosphère, en utilisant un spectrographe de Dobson et la méthode classique, dite méthode rapide ⁽²⁾, qui consiste essentiellement à comparer, dans le spectre ultraviolet du soleil, le rapport des intensités de radiations de longueur d'ondes différentes, l'une située dans la bande d'absorption de l'ozone, l'autre en dehors de cette bande, au rapport des intensités des mêmes radiations hors de l'atmosphère.

Nos clichés sont pris à Zo Sé, à 25^{km} au Sud-Ouest de Shanghai.

Pour chaque détermination, nous avons utilisé deux couples de raies : 3264-3022 et 3232-3062 Å. Bien que les constantes du spectrographe n'aient pu encore être déterminées avec toute la précision désirable, à cause des conditions climatologiques dans lesquelles nous nous trouvons, les valeurs obtenues avec les deux couples ne différant entre elles que de quelques millièmes, et aucune variation systématique n'ayant pu être décelée en fonction de la distance zénithale du soleil, il semble que les constantes que nous avons adoptées ne doivent pas s'éloigner beaucoup des valeurs vraies. Une détermination précise de ces constantes, qui demandera un grand nombre de séries d'expériences pourra peut-être modifier légère-

⁽¹⁾ Séance du 15 octobre 1934.

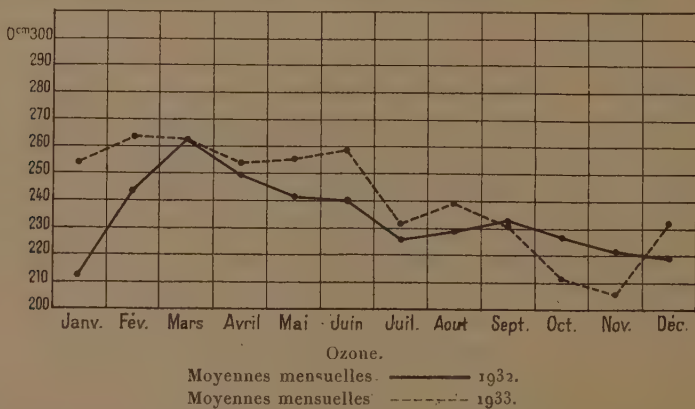
⁽²⁾ G. M. B. DOBSON, *Proc. Roy. Soc., A*, 110, 1926, p. 660; FABRY et BUISSON, *Mémoires des Sc. phys.*, fasc. XI, 1930, p. 48.

ment les valeurs absolues conclues, mais ne saurait altérer l'allure de leurs variations, dont l'étude fera seule l'objet de cette Note.

L'examen des résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° Il existe une variation annuelle (voir la figure); le maximum ($2^{\text{mm}}, 60$) a lieu vers février ou mars; le minimum ($2^{\text{mm}}, 10$) se trouve vers novembre. L'augmentation brusque en janvier est suivie d'une diminution lente qui se poursuit pendant tout le printemps et l'été. Cette dissymétrie de la variation annuelle ne se retrouve en aucune station de forte latitude nord, mais semble avoir déjà été trouvée en Égypte, dans une station située, comme nous, à 30° de l'équateur.

2° Autour de cette variation annuelle, nous trouvons de nombreuses variations accidentelles. Sans vouloir attacher trop de crédit à chaque irrégularité, individuellement, quelques erreurs ayant pu se glisser, bien que



chaque cliché ait été mesuré plusieurs fois, par suite de défauts des plaques ou de poussières déposées sur le coin du spectrographe, l'ensemble donne des garanties suffisantes à quelques centièmes près.

L'examen de ces irrégularités met en lumière un fait qui nous semble très important : alors que les observateurs, en Europe et en Australie, notamment, ont constaté un minimum d'ozone au cours des anticyclones, nous trouvons ici un maximum prononcé, dans presque tous les cas, généralement lorsque l'anticyclone s'avance vers le Sud. En deux années nous ne voyons que quatre ou cinq exceptions contre une quarantaine de cas favorables.

Comme presque tous nos anticyclones descendent du lac Baïkal et, nous attaquant par le Nord-Ouest, provoquent généralement sur nos régions de

forts courants du Nord, une corrélation semblerait exister entre l'envahissement d'air polaire et l'augmentation de la quantité d'ozone, située, en grande partie, dans la haute stratosphère.

D'autre part, l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer les variations de la quantité d'ozone est sans doute d'admettre des déplacements de masses d'air dans les couches supérieures, où l'ozone se trouve en bien plus grande quantité au pôle ($0^{\text{cm}}, 350$ en hiver) qu'à l'équateur ($0^{\text{cm}}, 200$ toute l'année). Il en résulterait que nous pourrions trouver dans ces mesures une indication de relation entre des *mouvements généraux* de la très haute et de la basse atmosphère.

La contradiction qui existe entre nos résultats et ceux des autres observateurs s'expliquerait ainsi : les variations de la quantité d'ozone ne seraient pas liées à l'état actuel de l'atmosphère, mais à ses mouvements⁽¹⁾.

De même on trouverait dans cette hypothèse l'explication du fait d'apparence paradoxale que la quantité d'ozone est liée étroitement aux situations météorologiques, tout en restant indépendante de la pression au sol.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les causes de la résistance individuelle de cellules de microorganismes de même espèce soumises à l'action des rayons ultraviolets.* Note de M. **JEAN BEAUVERIE**, présentée par M. Molliard.

Nous avons montré⁽²⁾ que des individus de microorganismes, bien qu'appartenant à une même espèce et placés dans des conditions de réception rigoureusement semblables vis-à-vis des rayons ultraviolets, ne subissent pas au même degré l'action de ces rayons, alors que les uns sont tués, d'autres ne manifestent qu'une altération temporaire et un retard de végétation, ou même, restent indemnes. Il va sans dire que cette disparité ne peut être observée que si l'on opère avec une énergie de radiation intermédiaire entre celle qui provoque la mort générale des individus et celle qui les laisse tous indemnes.

On doit se demander quelle est la cause de la résistance ou de la sensibilité individuelle. On en peut sans doute en invoquer plusieurs. Nous nous en tiendrons à l'une d'elles, plus facilement vérifiable; la nature des inclu-

(1) Les anticyclones de l'ouest européen ne sont souvent qu'une extension des hautes pressions du *sud-ouest* (anticyclone des Açores).

(2) J. BEAUVERIE, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2017.

sions cellulaires, lesquelles peuvent absorber plus ou moins les rayons et protéger de ce fait la substance vivante. Une expérience avec la Levure de bière (*Saccharomyces cerevisiæ*) est particulièrement démonstrative.

Des expériences antérieures nous avaient montré que le phénomène de résistance individuelle est très sensible pour cette levure avec des irradiations de trois à cinq minutes. Nous nous servons d'une lampe Gallois à vapeur de mercure, haute tension 400 watts, 1500 volts; préparation dans l'eau sur lames de verre et sous cellophane pour avoir un étalement parfait et une seule épaisseur de cellules; distance des brûleurs, 30^{cm}.

Dans ces conditions, on irradie simultanément :

1° Des cellules d'une culture âgée d'un jour seulement (de moût de bière gélifié);

2° Des cellules d'une culture sur moût de bière liquide en pleine fermentation (âgée de 3 jours);

3° Des cellules d'une vieille culture (10 jours) sur moût de bière gélifiée.

On ajoute ensuite la préparation du liquide de Ruszicka, solution très étendue de rouge neutre et de bleu de méthylène, qui permet de distinguer les cellules restées vivantes (vacuole colorée en rouge par le rouge neutre) des cellules mortes (entièrement verdâtres ou bleuâtres par le bleu de méthylène).

On constate alors pour :

1° 75 pour 100 de cellules tuées; 2° aucune cellule tuée; 3° 50 pour 100 de cellules tuées (les numéros 1°, 2° et 3° se rapportent à ceux du paragraphe ci-dessus).

Dans chaque cas on fait agir le Ruszicka sur des témoins non irradiés pour s'assurer que ce réactif n'exerce pas une action léthale propre.

Pourquoi des différences si caractérisées? Elles peuvent tenir, notamment : à l'état des gels cytoplasmique et nucléaire, à la nature, densité et volume du contenu vacuolaire, à l'état de la membrane cellulaire. Il était le plus facile d'examiner le cas du contenu vacuolaire qui, *a priori*, étant donné l'importance de la vacuole dans la levure de bière, devait jouer un rôle prépondérant. Or les différences sont manifestes dans les trois cas :

En faisant agir la solution de potassium iodurée, on constate que le glycogène est nul dans 1°; très abondant dans 2°; présent encore dans 3°, mais en bien plus faible quantité.

L'acide osmique montre que les globules lipoides sont absents dans 1° et dans 2°; ils existent finement ponctiformes et épars dans 3°.

Le bleu de Löffler fait apparaître des granulations de métachromatine

abondantes dans 1°, mais intravacuolaire dans une vacuole petite par rapport à la vacuole glycogénique énorme qu'on trouve dans 2°; dans 2°, la vacuole primitive à métachromatine a disparu, et les rares corpuscules métachromatiques sont refoulés par l'énorme vacuole à glycogène; dans 3°, on trouve les vacuoles à métachromatine avec corpuscules rares. Ces observations cytologiques cadrent parfaitement avec les faits mis en évidence par Guilliermond.

De ces rapprochements, un fait se dégage d'une façon frappante : les cellules les plus résistantes sont celles qui renferment le plus de glycogène, comme c'est le cas des cultures en pleine formation. A ce moment, la cellule est une vraie « glande à glycogène », suivant l'expression de Guilliermond. Cette substance leur communique d'ailleurs, à l'observation directe dans l'eau sans coloration, une grande réfringence et un aspect spécial où l'on n'aperçoit qu'une masse brillante sans distinguer vacuole et cytoplasma comme cela a lieu dans les autres cas. On sait, d'autre part, que ce glycogène inclus ne diffuse pas dans l'eau à travers la membrane, ce qui justifie notre montage dans l'eau. Ce glycogène apparaît après 20 ou 30 heures, dure toute la fermentation et disparaît avec celle-ci; il peut réapparaître plus ou moins et s'observe souvent dans les vieilles cultures, mais il y est toujours moins abondant que pendant la fermentation.

Il n'est pas douteux que ce soit le glycogène à l'état colloïdal qui masque et protège la mince couche cytoplasmique périphérique contre l'action léthale des rayons de courtes longueurs d'ondes. Les autres inclusions sont de trop faible importance pour exercer une influence de loin comparable.

En résumé, il y a un rapport direct entre la résistance de la levure de bière à l'action des rayons ultraviolets et l'abondance du glycogène dans les cellules. Cette substance à l'état colloïdal, en absorbant ces rayons, protège efficacement la mince couche cytoplasmique qui l'entoure, en s'interposant, dans une portion tout au moins, entre ces rayons et le cytoplasma. Ce cas particulièrement net, nous permet d'inférer que la nature des inclusions cytoplasmiques variant avec les conditions du métabolisme peut contribuer pour une large part à expliquer le fait de la résistance individuelle de cellules d'une même espèce de microorganisme soumises, dans des conditions par ailleurs égales, à l'action des radiations de courtes longueurs d'ondes.

PHYSIOLOGIE. — *Étude pharmacologique d'un réflexe conditionné.*

Note de M. JOSEPH SIVADJIAN, présentée par M. L. Lapicque.

La psychopharmacologie expérimentale est un domaine presque à peine abordé. On trouve en effet dans la littérature très peu de travaux à ce sujet. C'est D. I. Macht qui, avec ses collaborateurs ⁽¹⁾, a apporté quelques notions précises, en s'adressant spécialement aux antipyrétiques. Avec Mora et puis avec Bloom, il a construit un labyrinthe circulaire et, ayant placé les Rats à l'intérieur de ce labyrinthe, il a noté le temps que ces animaux mettaient pour apprendre le chemin conduisant vers la nourriture placée au milieu de celui-ci. On les traitait ensuite soit avec des alcaloïdes de l'opium (Macht et Mora), soit avec des antipyrétiques (Macht et Bloom). Or il a été constaté qu'un grand nombre de ces produits avaient la faculté de troubler la mémoire, de sorte que, suivant l'intensité de leur action, les erreurs commises par les animaux pour atteindre leur but augmentaient plus ou moins.

Ayant à notre possession un certain nombre d'antipyrétiques nouveaux très puissants ⁽²⁾, préparés par M. Fourneau et ses élèves, il nous a semblé intéressant de reprendre ces expériences de psychopharmacologie et nous nous sommes adressé spécialement aux réflexes conditionnés, car grâce à l'observation précise des réflexes et de leur disparition, il devient possible d'apprécier le moment exact où le corps étudié commence à agir.

Nous avons utilisé, pour provoquer un réflexe conditionné, une méthode analogue à celle qu'a décrite L. H. Warner ⁽³⁾.

Une boîte est séparée en deux par une petite barrière transversale de faible hauteur. Le sol est formé de fils de cuivre tendus parallèlement dans le sens de la largeur, distants de 1^{cm} et reliés alternativement à chacun des pôles d'une bobine. On peut faire passer à volonté le courant d'induction soit dans l'une, soit dans l'autre moitié du sol. Pour échapper au choc électrique, l'animal doit sauter par-dessus la barrière. Si à cette excitation électrique, on associe un bruit, l'animal apprend à associer le son avec l'excitation électrique. Après un temps relativement court de dressage, le

⁽¹⁾ D. I. MACHT et C. F. MORA, *Journal Pharmacol.*, **16**, 1921, p. 219; D. I. MACHT et W. BLOOM, *ibid*, **17**, 1921, p. 21.

⁽²⁾ J. SIVADJIAN, *C. R. Soc. Biol.*, **114**, 1933, p. 868.

⁽³⁾ L. H. WARNER, *J. of gener. Psychol.*, **41**, 1932, p. 57, 91.

fonctionnement de l'appareil sonore seul suffit à déterminer l'animal à sauter d'un compartiment à l'autre sans qu'il y ait d'excitation électrique. Nous avons réalisé un tel appareil et l'avons relié au chariot de Du Bois-Reymond. L'excitation inconditionnée est donc constituée par le choc du courant d'induction et l'excitation conditionnelle par le bruit rythmé que produit le trembleur mis à osciller selon sa plus grande période. Voici quelques expériences typiques :

Un rat ainsi dressé, pesant 300^g, reçoit 15^{mg} de chlorh. de diéthylamino-méthyl-3-benzodioxane, soit 5^{mg} par 100^g d'animal (toutes nos injections ont été faites par voie sous-cutanée). Nous vérifions de temps à autre l'état du réflexe conditionné. Quarante minutes plus tard l'animal ne fait plus aucun mouvement au son du trembleur. Après deux jours de repos, nous recommençons l'expérience sur le même rat, qui reçoit le même produit à raison de 4^{mg} par 100^g. Au bout d'un quart d'heure, le réflexe existe partiellement; l'animal ne répond à l'excitation auditive que d'une façon irrégulière. Quarante-cinq minutes après il n'y répond plus du tout.

Un autre rat de même poids reçoit du chlorh. de pipéridinométhyl-3-benzodioxane à la même dose. Le réflexe disparaît 20^m après. Deux jours plus tard, répétition de l'expérience dans les mêmes conditions et disparition du réflexe au bout de 25^m. Si à ce moment on envoie un choc électrique, les animaux se comportent absolument comme des neufs; ne sachant plus comment échapper à l'excitation, ils se tournent et se retournent dans le même endroit, sans songer à passer dans le compartiment voisin. Par ailleurs, nos animaux se comportent d'une façon absolument normale sous tous les autres rapports, et ils mangent avec appétit dès qu'on les met dans leur cage. Ils ne montrent aucun signe apparent de dépression.

Les propriétés hallucinogènes de la mescaline sont bien connues. Elles ont été mises à profit par un certain nombre de psychologues pour étudier chez l'homme expérimentalement le problème des hallucinations, mais à notre connaissance, un tel essai n'a jamais encore pu être fait chez l'animal. Notre méthode de psychopharmacologie nous a permis aussi précisément d'aborder ce problème et voici comment : un rat reçoit à 3^h 10^m 30^{mg} de sulfate de mescaline, soit 10^{mg} par 100^g. Le réflexe se conserve absolument intact pendant toute la durée de l'expérience. Mais ce qui est intéressant, c'est qu'à partir de 4^h 30^m, soit exactement 1^h 20^m après l'injection, on assiste à des phénomènes hallucinatoires. Normalement, lorsqu'on fait entendre à l'animal le bruit du trembleur, il change de compartiment avec une certaine précipitation, mais sans exécuter des sauts brusques, qui n'existent que lorsqu'il reçoit le choc dans son corps. A ce moment

d'ailleurs, le passage du courant lui fait pousser un cri de douleur. Or, à partir de 4^h30^m, si en même temps qu'on lui fait entendre le bruit du trembleur, on lui envoie un choc d'induction, l'animal sursaute et crie comme d'habitude, mais dès cet instant, si l'on répète le bruit, sans l'accompagner du choc, l'animal fait des bonds sur place tout en poussant des cris, comme s'il venait de recevoir le choc électrique. Huit jours après on répète l'expérience sur le même animal et l'on obtient le même résultat. On peut supposer qu'en entendant le bruit du trembleur, le rat, devenu sujet à des hallucinations, sent dans son corps le choc et en perçoit la douleur. Ce phénomène dure une demi-heure environ, puis disparaît, tout en laissant intact le réflexe conditionné.

CULTURE DES TISSUS. — *Aspect physiologique de la transformation spontanée in vitro des fibrocytes en macrophages.* Note de M. J.-ANDRÉ THOMAS, présentée par M. F. Mesnil.

La transformation des fibrocytes en macrophages, signalée par A. Carrel et A. H. Ebeling (1926), et Albert Fischer (1927), a été observée depuis par plusieurs auteurs sous quelques-uns de ses aspects. J'ai suivi longuement à l'état vivant, puis analysé de nombreuses colonies de fibrocytes issus de diverses souches de cœurs d'embryons du Poulet de huit jours, se transformant spontanément en macrophages.

Les fibrocytes, dans les cultures sans extrait embryonnaire et dont la croissance est arrêtée, peuvent tous se transformer de la périphérie de la zone de croissance vers l'explant en authentiques macrophages, soit individuellement, soit par le mode suivant, beaucoup plus général, dont quelques stades ont été suivis par R. C. Parker ⁽¹⁾ ainsi que par E. Vaubel ⁽²⁾ sur un autre matériel. Les fibrocytes ou plus souvent les tractus anastomosés, de fibrocytes entrent dans un état presque continu d'instabilité morphologique. Ils émettent par toute leur surface une quantité de petits lobopodes qui apparaissent et disparaissent rapidement, forment un feston, s'étalent comme une goutte d'huile ou se disposent en disques à bord réfringent, parfois pédiculisés, dans lesquels de très fines gouttes de graisse peuvent être précipitées et agitées par le mouvement brownien. Le cytoplasme devient peu à peu aréolaire. On y voit s'ébaucher, s'effacer, se dessiner plus ou moins rapidement enfin, quelquefois seulement deux

⁽¹⁾ *The Journ. of experim. med.*, 55, 1932, p. 713-734.

⁽²⁾ *The Journ. of experim. med.*, 58, 1933, p. 63-83.

jours après l'apparition des lobopodes, des masses globuleuses, homogènes, qui font hernie et se détachent parfois après plusieurs tentatives infructueuses. Ce sont des cellules qui, après divers phénomènes cytologiques, sont libérées sous l'état de macrophages dont elles acquièrent bientôt toutes les caractéristiques et qui se multiplient dès lors par caryocinèse. On assiste ainsi pendant plusieurs jours, entre quelques périodes d'état stationnaire, à l'émission successive d'une série de macrophages, jusqu'à ce que le fibrocyte ou le tractus fibrocytaire qui leur donne origine soit entièrement transformé. Pendant ces transformations il y a multiplication nucléaire par amitose (je reviendrai sur ce processus) comme l'ont déjà signalé quelques auteurs, mais jamais par caryocinèse. Bien souvent la transformation peut rester inachevée et être suivie de dégénérescence. Elle peut aussi être accélérée; par exemple des fibrocytes près de se transformer et disposés en membrane d'aspect épithélial, plongés dans du trypanbleu, peuvent s'individualiser d'emblée sous forme de macrophages, ce qui est à rapprocher des expériences de M. von Möllendorff⁽¹⁾.

Lorsque les cultures sans extrait d'embryon ont terminé leur croissance, il n'est pas possible d'y mettre en évidence des radicaux — SH, par la réaction de Hopkins au nitro-prussiate de soude (B. Ephrussi⁽²⁾). Mais lors de la transformation en macrophages, cette réaction⁽³⁾, même après action de l'acide trichloracétique, devient positive, montrant qu'il y a alors libération de groupements — SH protéidiques. Cette réaction est d'autant plus intense que la transformation est plus importante. Elle apparaît faiblement dès les stades à lobopodes : l'amitose, si elle joue un rôle dans la libération de ces radicaux, n'est donc alors pas ou pas uniquement en cause. E. Fauré-Fremiet⁽⁴⁾, partant des travaux de Rapkine, a montré que le changement thixotrope de l'état quiescent à l'état actif des amibocytes de *Nephtys* et d'*Arenicola*, est accompagné d'une libération de radicaux — SH insolubles provenant vraisemblablement d'une dénaturation physiologique des protéines cellulaires. Il est permis

(1) *Z. f. Zellforsch. u. Mikr. Anat.*, 9, 1929, p. 183-228; 12, 1931, p. 271-283 et 559-578.

(2) *C. R. Sec. Biol.*, 105, 1930, p. 697-699; 116, 1931, p. 635-637; *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1763-1765.

(3) Réaction durable selon A. GIROUD et H. BULLIARD, *Bull. Histol. Appliq.*, 11, 1934, p. 169-170.

(4) *Arch. Anat. Micros.*, 23, 1927, p. 99-173; *Protoplasma*, 6, 1929, p. 521-609; *Arch. f. Experim. Zellsforsch.*, 15, 1934, p. 373-380.

de penser que la transformation en macrophages est un phénomène de même ordre, à certaines différences près (vitesse par exemple).

Il semble que le fibrocyte irréversible [N. Chlopin (1)] n'existe pas ou que la transformation en macrophages ne soit pas le fait d'une potentialité dévolue seulement à certains fibrocytes. Le macrophage a déjà été justement considéré comme un état physiologique et morphologique particulier (B. Ephrussi) ou comme représentant des variations extrêmes de fonction et de structure du même type de cellule (R. C. Parker). Il paraît bien être une cellule résultant du passage d'ordre thixotropique à l'état actif d'une cellule ou d'une partie du matériel cellulaire à l'état quiescent, en l'espèce le fibrocyte, ayant épuisé son énergie résiduelle de croissance et dont les protéines ont subi très probablement une dénaturation physiologique avec libération de groupements sulphydrylés liés à des substances insolubles.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Vessie natatoire et variations du volume des Poissons*. Note de M. ÉTIENNE RABAUD et M^{lle} MARIE-LOUISE VERRIER.

Les déplacements verticaux des Poissons, si faibles soient-ils, auraient pour conséquence des variations du volume du corps des Poissons toujours appréciables, aux dires des auteurs, à la suite de Moreau (2). Suivant eux, ces variations traduiraient uniquement des variations du volume de la vessie natatoire. Cette opinion repose sur l'interprétation que Moreau donne de l'une de ses expériences, à laquelle il attribue une importance fondamentale. A cette interprétation, actuellement acceptée sans discussion, s'opposent les résultats que nous avons précédemment obtenus (3). Nous avons, depuis, repris l'expérience de Moreau avec un dispositif analogue : un flacon de 65^{cm} de haut, dont le goulot, assez large pour permettre l'introduction de Poissons, est percé de deux trous traversés chacun par un tube de verre. L'un des tubes permet d'ajouter de l'eau dans le flacon jusqu'à expulsion complète des bulles d'air. Le second tube est effilé à son extrémité libre, de manière à permettre de suivre plus facilement les variations du niveau de l'eau. L'expérience est des plus simples. Elle consiste à placer un Poisson à l'intérieur du flacon, que l'on remplit d'eau en ayant soin de chasser les bulles d'air, et à suivre à la fois les

(1) *Arch. f. Experim. Zellsforsch.*, 12, 1931, p. 11-85.

(2) A. MOREAU, *Ann. Sc. nat.*, 6^e série, 4, 1876, p. 1-84.

(3) *Bull. Biol. France-Belgique*, 68, 1934, p. 188-231.

mouvements du Poisson et les déplacements du ménisque dans le tube effilé.

Nous avons examiné comparativement 5 Girelles (*Julis Giofredi* Risso), dont 3 normales et 2 cystectomisées; 3 Congres (*Conger vulgaris* L.), 2 normaux et 1 cystectomisé; 4 Rascasses (*Scorpaena scrofa* L.) et 3 Roussettes (*Scyllium canicula* L.), ces deux dernières espèces étant normalement privées de vessie natatoire.

a. Dans le cas des Girelles, les résultats sont identiques, qu'il s'agisse d'individus normaux ou opérés. Nous avons observé des mouvements d'ascension ou de descente du niveau libre, correspondant :

1° à des mouvements brusques du Poisson, même si le mouvement est limité à la partie caudale, et en l'absence de tout déplacement vertical;

2° à des mouvements de montée et de descente rapides du Poisson. La montée correspond à une ascension du ménisque et inversement.

Des déplacements lents, horizontaux ou verticaux, quel que soit le niveau où ils se produisent, ne déterminent aucun changement de la surface libre de l'eau.

b. Le Congre, normal ou opéré, se déplaçant par mouvements ondulatoires lents, n'entraîne aucune variation sensible du niveau de l'eau. Ces mouvements étant habituels chez cette espèce, nous avons provoqué une activité plus marquée en plaçant les Congres, immédiatement avant l'immersion dans le bocal à expériences, dans une eau légèrement éthérisée et pendant le temps nécessaire pour arriver à la phase d'excitation qui précède l'anesthésie. Nous avons ainsi obtenu des mouvements ondulatoires plus rapides, des déplacements verticaux plus fréquents et plus amples. Les dénivellations du ménisque sont alors devenues très apparentes et toujours étroitement liées aux déplacements du Poisson.

Nous ne pouvons, dans le cadre de cette Note, donner exactement le volume d'eau déplacé. Cela, du reste, paraît superflu : le résultat qualitatif du phénomène seul importe; notons seulement que, dans un tube d'un diamètre intérieur sensiblement égal à 1^{mm}, le niveau varie entre 1 et 10^{mm}, et soulignons que l'amplitude des variations de ce niveau dépend beaucoup plus de la rapidité des mouvements du Poisson que de son propre volume, et reste le même chez l'individu cystectomisé.

c. La Rascasse est normalement une espèce peu active, se tenant le plus souvent immobile sur le fond. Chez elle, la phase d'excitation par l'éther est assez courte pour paraître inexistante. Nous n'avons pu observer que des déplacements sur le fond ou à quelques centimètres du fond, mais ils ont suffi à faire varier de 1 à 2^{mm} le niveau du ménisque.

d. La Roussette réagit comme la Rascasse à l'action de l'éther. Nous n'avons, en général, observé que des déplacements par mouvements ondulatoires très lents. Dans trois cas, les variations du ménisque ont été comparables à celles que produit la Rascasse. Une seule Roussette s'est comportée comme le Congre.

Ainsi Poissons à vessie natatoire, Poissons cystectomisés ou dépourvus normalement de vessie natatoire déterminent le même phénomène, qui ne varie quantitativement, d'un cas à l'autre, qu'en raison de l'activité de l'individu et sans que la vessie natatoire intervienne.

L'inscription graphique donnée par Moreau indique certainement des déplacements du niveau de l'eau, mais elle ne permet aucune analyse du phénomène. Cette courbe ne correspond qu'à un moment très court de l'expérience et à un seul mouvement du Poisson. Elle traduit une vague de fond, provoquée par ce même mouvement.

Les variations du volume du corps du Poisson ne sont appréciables que pour une dénivellation importante, comme nous l'avons précédemment montré dans le mémoire déjà cité. Ces variations se produisent aussi bien chez des Poissons à vessie natatoire ou dépourvus de vessie natatoire, normalement ou après opération. Les variations de la densité des Poissons, conséquences de ces variations de volume, ne sont donc pas déterminées par la vessie natatoire. De même en est-il du plan d'équilibre, sur lequel nous reviendrons très prochainement.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur l'utilisation du quartz piézoélectrique pour l'étude de certains phénomènes biologiques et notamment pour l'étude des variations de la pression du sang dans les vaisseaux.* Note (1) de MM. MAURICIO GOMEZ et ANDRÉ LANGEVIN, présentée par M. P. Langevin.

I. *Étude de la circulation du sang à l'aide d'un dispositif nouveau n'introduisant de perturbations, ni dans la vitesse d'écoulement du sang, ni dans le régime de pression variable.*

On connaît les tentatives faites jusqu'à ce jour pour obtenir une méthode permettant l'étude fidèle des variations de la pression du sang dans l'appareil circulatoire et notamment dans les artères. Ces tentatives ont été vouées à l'échec, car elles comportent des techniques susceptibles, toutes, de graves causes d'erreur. Ces causes d'erreur sont surtout au nombre de trois : 1° l'introduction de perturbations plus ou moins profondes dans le

(1) Séance du 22 octobre 1934.

régime même de la pression que l'on veut étudier (section du vaisseau, introduction d'un corps étranger dans sa lumière, écrasement du vaisseau à explorer etc.); 2° l'utilisation d'un moyen de transmission défectueux (conduite aux caractéristiques très variables, remplie d'un liquide dont la vitesse est nulle; déplacements d'un ressort ou autre organe dans les méthodes extravasculaires; transmission pneumatique etc.); 3° enfin, emploi d'appareils mécaniques doués nécessairement d'une inertie relativement considérable et d'une fréquence propre trop basse par rapport à celle que les phénomènes à étudier mettent en jeu.

Or, depuis quelques années, cette dernière difficulté a été vaincue grâce à l'emploi des propriétés piézoélectriques du quartz, et certains physiologistes, sur le conseil de l'un de nous, ont tâché d'appliquer ces propriétés à l'enregistrement de la pression artérielle en utilisant un dispositif analogue à celui utilisé par l'un de nous pour l'étude des coups de bélier.

Mais ces expérimentateurs n'ont pas réussi à éviter les premiers inconvénients, aussi graves à notre avis; de sorte que les tracés obtenus sont loin d'être la reproduction fidèle des variations de pression artérielle.

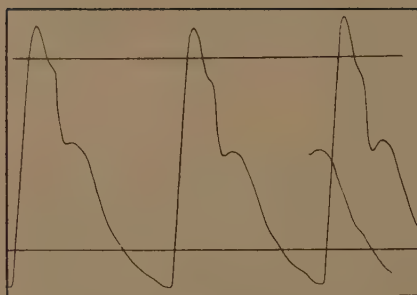
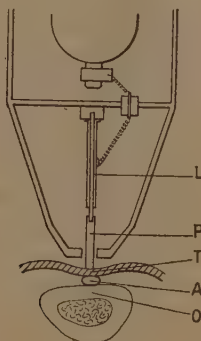
Pour remédier à toutes ces difficultés, réelles, nous avons mis au point un nouveau dispositif à quartz piézoélectrique, qui permet de se relier directement au vaisseau par l'intermédiaire d'un patin rigide faisant corps avec une lame de quartz disposée suivant la méthode de Curie. Les déformations de cet ensemble rigide sont parfaitement négligeables. Le patin P étant amené au-dessus du vaisseau A où règne la pression, il suffit alors de l'appliquer légèrement pour obtenir une transmission convenable de la pression, à condition, bien entendu, que les dimensions latérales du patin soient inférieures au diamètre du vaisseau. Nous avons vérifié que les tissus interposés entre le vaisseau et le patin n'introduisent aucune déformation visible, étant donné l'absence presque absolue de déplacement pour réaliser la transmission. Dans ces conditions, on ne modifie que de façon négligeable le régime d'écoulement du sang et par là même on ne modifie en rien le régime de pression variable que l'on veut étudier.

Pour éviter les réactions élastiques des tissus environnants, on les élimine au moyen d'un *anneau de garde* de grande surface, solidaire de la masse de l'appareil et complètement indépendant du patin de mesure. Le quartz, qui reçoit intégralement les variations de pression, est relié à la grille d'une lampe électromètre et ensuite à un amplificateur convenable à la sortie duquel se trouve un oscillographe à fréquence propre suffisamment élevée pour obtenir la reproduction parfaite du phénomène à étudier.

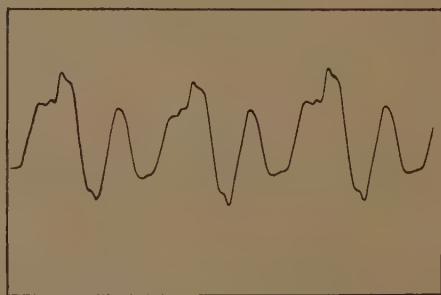
Les tracés ainsi obtenus donnent les variations en valeur exacte de la

pression. Il y a bien pour l'étalonnage des courbes, nécessité de déterminer le coefficient de proportionnalité entre les déviations et la variation de pression correspondante; mais ce coefficient peut être mesuré une fois pour toutes, si aucune des constantes de l'appareil ne varie, à l'aide d'un dispositif permettant de fournir des pressions statiques connues.

A l'aide de cette méthode on peut étudier les variations de pression dans les points les plus variés de l'arbre artériel : artères carotide, sous-claviaire,



Piezogramme huméral physiologique.



Piezogramme d'une veine jugulaire.

axillaire, humérale, radiale, cubitale, temporale, fémorale, poplitée, pédiéeuse etc. De plus, la sensibilité étant réglable à volonté, on obtient aussi des tracés des variations de pression, beaucoup plus faibles, du sang dans les veines proches du cœur (jugulaires). Enfin, appliqué à la région précordiale, l'appareil enregistre fidèlement la courbe du choc du cœur dans les points les plus divers.

II. *Étude d'autres phénomènes biologiques.* — Le dispositif, tel qu'il a été conçu, permet aussi l'étude fidèle de beaucoup d'autres phénomènes : secousses, tremblements et trémulations musculaires; variations rapides de

pression dans certains organes et notamment dans le globe oculaire, etc. En somme, tous les phénomènes comportant une variation rapide d'effort ou de pression.

En définitive, cette méthode nous semble être non seulement correcte, mais encore d'une grande commodité puisqu'elle n'exige pas l'intervention sanglante. L'expérimentateur et le clinicien trouveront en elle, nous en sommes sûrs, un large champ d'exploration.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les ferments solubles sécrétés par les Champignons Hyménomycètes. Cytolyse de la cellulose.* Note de M. **LOUIS LUTZ**, présentée par M. L. Mangin.

Pour faire suite aux expériences relatives à la dégradation des éléments de la membrane cellulaire par les Champignons, j'ai soumis la cellulose à l'attaque par le *Stereum purpureum*. J'ai choisi le coton cardé, de manière à traiter un produit n'ayant subi l'action d'aucun réactif chimique qui aurait pu provoquer son hydrolyse partielle.

Ce coton a été imbibé d'une solution des sels minéraux entrant dans la composition du milieu nutritif utilisé pour la culture des Hyménomycètes, puis stérilisé et ensemencé.

Les expériences ont été prolongées de 1 an à 3 ans.

L'examen microscopique à diverses époques et l'action des réactifs chimiques et colorants de la membrane ont fourni les résultats suivants :

Le coton, sous l'action de l'eau iodée, se colore d'abord en violet (hydrocellulose de Mangin), puis en rouge violacé, finalement en jaune. A ce stade, les fibres ont perdu toute consistance; elles sont fortement gonflées et craquelées et leur extrémité est transformée en une masse pâteuse, plus ou moins mamelonnée, également colorable en jaune par l'iode.

Le rouge de ruthénium et l'hématoxyline colorent fortement les parties gonflées ainsi que la masse pâteuse.

En même temps apparaît le pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling.

L'action du réactif de Nessler montre l'absence d'oxycelluloses.

A un stade plus avancé, la dégénérescence gommeuse a notablement progressé et a permis de recueillir une quantité appréciable de gomme.

Le liquide baignant le coton, recueilli par expression, réduit nettement la liqueur de Fehling et précipite par l'alcool à 95°. L'action de l'alcool bouillant, suivi de réfrigération, a permis d'y caractériser la présence d'une faible quantité de cellobiose.

Soumis à la défécation par l'acétate de plomb, il a fourni, d'une part, un liquide doué du pouvoir réducteur, recolorant le réactif de Schiff (aldoses), donnant avec l'indol en solution chlorhydrique une coloration brun acajou et avec le carbazol en solution sulfurique une coloration violette intense (hexoses). Le réactif de Tollens à la naphthorésorcine donne une coloration d'abord verdâtre, puis passant rapidement au brun acajou (dextrose et lévulose).

Le mélange d'osazones obtenu en partant du liquide privé de cellobiose se dissout faiblement dans l'acétone à 50 pour 100. Par concentration, on obtient des houppes de cristaux aciculaires fondant à 180° (point de fusion théorique de l'osazone du mélibiose).

Le résidu insoluble dans l'acétone, recristallisé dans l'alcool, fond à 209-210° (P. F. des osazones du glucose et du lévulose : 208°).

Le précipité obtenu par la défécation, décomposé par l'hydrogène sulfuré, précipite de nouveau par l'acétate de plomb, réduit la liqueur de Fehling, mais ne précipite pas par l'alcool, ne produit qu'un louche imperceptible par l'eau de baryte et ne donne aucune des réactions caractéristiques des gommes. Il renferme donc une substance intermédiaire entre les gommes et les sucres, mais différant cependant de la cellulose-dextrine de Willstätter.

L'hydrolyse de la gomme insoluble a fourni un mélange de dextrose et de lévulose, caractérisés par les réactions générales et par le point de fusion de leurs osazones.

De telle sorte qu'en résumé, l'attaque du coton par le *Stereum purpureum* a permis de caractériser les étapes suivantes de l'hydrolyse :

Cellulose, hydrocellulose, cellulose colorable en rouge par l'iode (érythrocellulose), cellulose colorable en jaune par l'iode (xanthocellulose), gommes insolubles, gommes solubles, substance intermédiaire entre les gommes et les sucres, bioses (cellobiose), monoses (dextrose, lévulose).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La valeur alimentaire de la mannite et de la sorbite, en rapport avec l'équilibre de la ration.* Note ⁽¹⁾ de M. **RAOUL LECOQ**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Quoique préconisées dans le régime des diabétiques, la mannite et la sorbite sont encore d'un emploi restreint et leur valeur alimentaire reste discutée. Sans doute, une hyperglycémie (inférieure toutefois à celle produite par le glucose) se manifeste-t-elle après leur ingestion ⁽²⁾, de

⁽¹⁾ Séance du 22 octobre 1934.

⁽²⁾ C. W. FIELD, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 17, 1919, p. 29; M. LABBE, *Bull. Ac. Méd.*, 112, 1934, p. 8.

même qu'on observe une mise en réserve de glycogène dans le foie (¹); mais le quotient respiratoire n'est que peu modifié et ces hexites se montrent, par ailleurs, incapables d'empêcher le choc insulinique (²). Les glucides que nous avons étudiés jusqu'ici se comportant très différemment selon la composition des rations utilisées (³), nous avons entrepris l'essai biologique de la mannite et de la sorbite, le pigeon étant choisi comme animal d'expérience en raison de sa grande sensibilité.

1. Dans une première série de recherches, des lots de pigeons adultes de 350^g environ, reçurent chaque jour, par gavage, 20^g du régime B de Randoin et Lecoq (⁴), additionnés ou non de 0^g,50 de levure de bière, source éprouvée de vitamines B, le poids et la température centrale étant déterminés quotidiennement.

Rappelons que le régime B comporte : caséine purifiée, 8; fibrine purifiée, 8; ovalbumine purifiée, 8; graisse de beurre, 8; saindoux, 18; hexite pure (mannite ou sorbite), 35; mélange salin d'Osborne et Mendel, 5; agar-agar, 8; papier filtre, 2.

Les survies moyennes des animaux observées dans les différents lots furent les suivantes :

Lot I : Régime à 35 pour 100 de mannite.....	150 à 180 jours
Lot II : Même régime (mannite) + levure.....	plus de six mois
Lot III : Régime à 35 pour 100 de sorbite.....	20 à 30 jours
Lot IV : Même régime (sorbite) + levure.....	plus de six mois

Les accidents polynévritiques, observés en l'absence de vitamines B, se trouvèrent particulièrement retardés, comme on voit, dans le cas du régime à 35 pour 100 de mannite. L'action complémentaire de la levure s'exerça aussi bien avec la mannite qu'avec la sorbite.

II. Dans une seconde série de recherches, des lots de pigeons adultes reçurent, toujours par gavage et à la dose de 20^g par jour, une variante du régime Randoin et Simonnet (⁵) comportant une très forte proportion d'hexites : 66 pour 100 et additionnée quotidiennement de doses variables de levure de bière desséchée, à savoir : 1, 2 et 4^g, le lot témoin s'en trouvant complètement dépourvu.

(¹) C. J. KARR, R. MUSSER, J. E. SCHMIDT et J. C. KRANTZ, *Journ. of biol. Chem.*, 102, 1933, p. 721; G. BERTRAND et P. SERBESCU, *Bull. Ac. Méd.*, 112, 1934, p. 13.

(²) C. VÖGTLIN, E. R. DUNN et J. W. THOMSON, *Journ. Pharmacol. and exp. Therap.*, 25, 1925, p. 168; A. RAYBAUD et A. ROCHE, *Presse Médicale*, 42, 1934, n° 9, p. 172.

(³) R. LECOQ, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 807, et 197, 1933, p. 1155.

(⁴) *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 444.

(⁵) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 903.

Rappelons que ce régime est constitué par : caséine purifiée, 6; fibrine purifiée, 5; ovalbumine purifiée, 5; graisse de beurre, 4; hexite pure (mannite ou sorbite), 66; mélange salin, 4; agar-agar, 8; papier filtre, 2.

Les survies moyennes des animaux se trouvent brièvement consignées dans le tableau ci-après :

Lot I	: Régime à 66 % de mannite	8 à 13 jours
Lot II	: » + 1 ^{re} de levure	8 à 13 »
Lot III	: » + 2 »	8 à 13 »
Lot IV	: » + 4 »	8 à 15 »
Lot V	: Régime à 66 % de sorbite	17 à 28 »
Lot VI	: » + 1 ^{re} de levure	17 à 30 »
Lot VII	: » + 2 »	25 à 50 »
Lot VIII	: » + 4 »	70 à 100 »

Dans tous les cas, les sujets succombèrent plus ou moins vite, qu'ils reçussent ou non une large proportion de levure de bière (bonne source de vitamines B), en présentant des accidents polynévritiques plus ou moins accusés. Tels sont précisément les caractères des substances qui, à fortes doses, entraînent l'apparition d'un déséquilibre alimentaire typique ⁽¹⁾.

Conclusions. — 1^o Entrant pour 35 pour 100 dans une ration riche en lipides, la mannite et la sorbite se montrent parfaitement utilisées par l'organisme du pigeon. Il semble même que le besoin de vitamines B soit grandement réduit dans le cas de la mannite, puisque des survies de 5 à 6 mois peuvent être obtenues en l'absence de celles-ci.

2^o Par contre, la mannite et la sorbite, entrant pour 66 pour 100 dans la ration, deviennent une cause de déséquilibre alimentaire manifeste et entraînent la mort des animaux par accidents polynévritiques, même quand les vitamines B se trouvent ajoutées en large excès. Incorporée dans cette proportion, la mannite déséquilibre davantage le régime que la sorbite.

3^o La valeur alimentaire de la mannite et de la sorbite apparaît ainsi en relation étroite avec l'équilibre de la ration.

A 15^h35^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^h15^m.

E. P.

(¹) R. LECOQ, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1269.